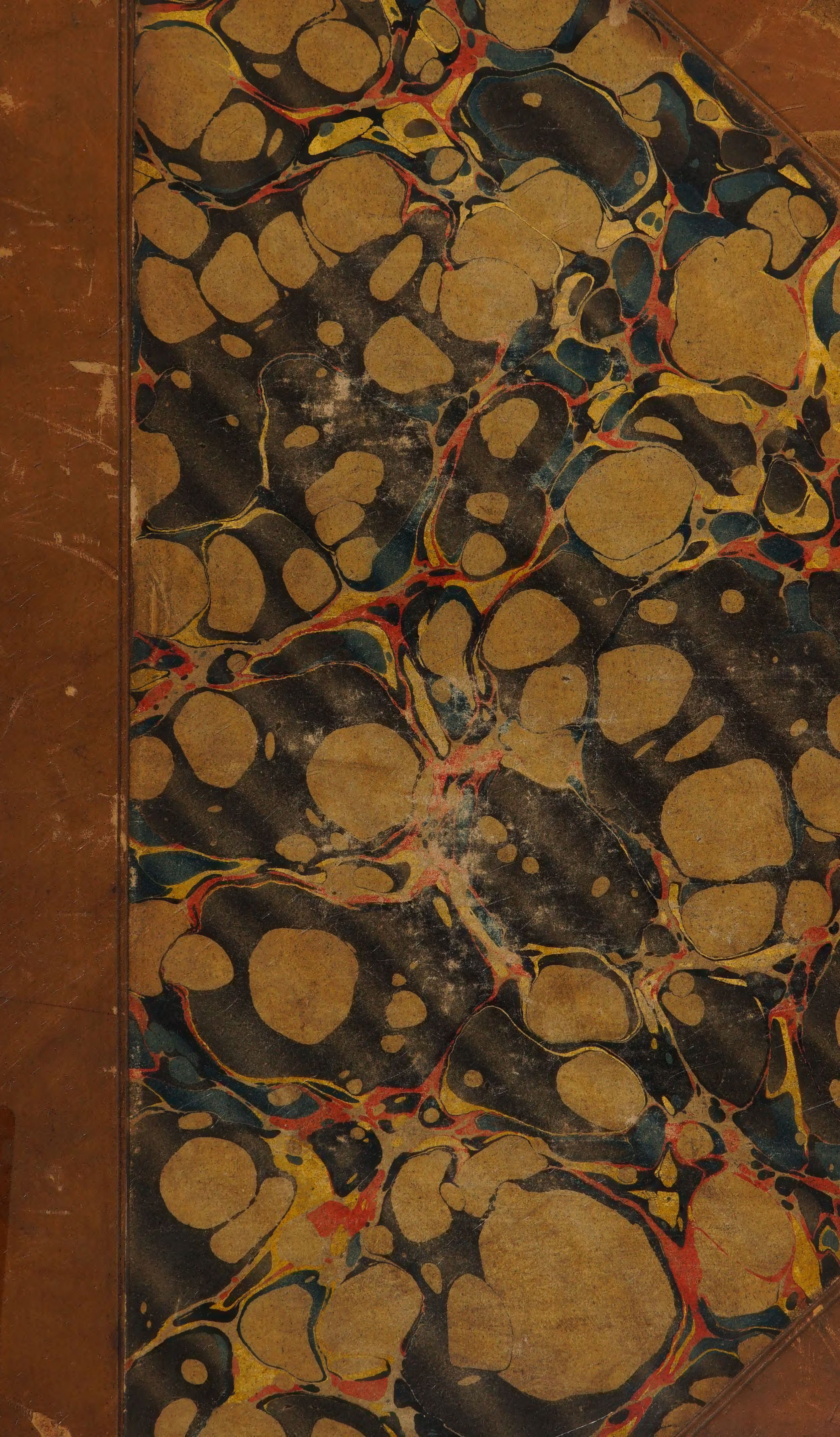


ANNUAIRE

DE CHIMIE

COMPRENANT

LES APPLICATIONS DE CETTE SCIENCE

A LA MÉDECINE ET A LA PHARMACIE

[illegible]

E. MILLON ET J. REISET

AVEC LA COLLABORATION

DE M. J. NICKLÈS

[illegible]

A PARIS

CHEZ J.-B. BAILLIÈRE

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE NATIONALE DE MÉDECINE

[illegible]

ANNUAIRE
DE CHIMIE

COMPRENANT

LES APPLICATIONS DE CETTE SCIENCE

A LA MÉDECINE ET A LA PHARMACIE

OU

RÉPERTOIRE

DES DÉCOUVERTES ET DES NOUVEAUX TRAVAUX EN CHIMIE

FAITS DANS LES DIVERSES PARTIES DE L'EUROPE

PAR

E. MILLON ET J. REISET

AVEC LA COLLABORATION

DE M. J. NICKLÈS



1850

A PARIS

CHEZ J. B. BAILLIÈRE

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE NATIONALE DE MÉDECINE

19, RUE HAUTEFEUILLE

A LONDRES, CHEZ H. BAILLIÈRE, 219, REGENT-STREET

A NEW-YORK, CHEZ H. BAILLIÈRE, LIBRAIRE, 169, FULTON STREET

A MADRID, CHEZ C. BAILLY-BAILLIÈRE, CALLE DEL PRINCIPE

1850

TABLE DES MATIÈRES.

CHIMIE MINÉRALE.

FAITS GÉNÉRAUX DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE.

1. Sur la forme cristalline des métaux rhomboédriques..... Page 1
2. Sur les analogies de forme entre certains oxysels et sulfosels. . 3
3. Sur les propriétés électriques des corps cristallisés............ 4
4. Recherches sur l'électrolysation........................... 6
5. Sur la recomposition des gaz mixtes développés dans le voltamètre.. 8
6. De l'influence du milieu sur l'ignition voltaïque............. 9
7. Sur la chaleur spécifique et la chaleur latente de fusion du brome et sur la chaleur spécifique du mercure solide....... 10
8. Note sur la chaleur spécifique du potassium.................. 11
9. Note sur les températures d'ébullition de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote sous la pression ordinaire de l'atmosphère, et sur les coefficients de dilatation, dans les basses températures, de l'air atmosphérique sous différentes pressions et de l'hydrogène.................................. 13
10. Quelques faits relatifs à l'état sphéroïdal des corps; épreuve du feu; homme incombustible.................................. 14
11. Fusion et volatilisation des corps réfractaires.............. 16
12. Formes et états utriculaires dans les minéraux et les substances organiques.. 21
13. Du passage de l'hydrogène à travers les corps solides......... 22
14. Mémoire sur l'absorption des substances salines par le charbon. 23
15. Sur le poids de l'atmosphère.................................. *ibid.*

Carbone.

16. Sur la préparation de l'oxyde chloroxycarbonique............ 24

Soufre.

17. Sources naturelles d'acide sulfurique; nouveau mode de préparation d'acide sulfurique.................................... 24
18. Préparation de l'acide sulfurique cristallisé................. 25
Id. Préparation de l'acide sulfurique pur par cristallisation........ *ibid.*
19. Note sur les combinaisons de l'acide sulfurique avec l'eau..... 26
20. Solubilité du tellure dans l'acide nitrique.................... 28

Phosphore.

21. Préparation de l'acide phosphorique........................ 28
22. Sur les modifications isomériques de l'acide phosphorique..... *ibid.*
23. Recherches sur les iodures de phosphore définis............. 37
24. Sur le sulfite de perchlorure de phosphore.................. 38
25. Des composés binaires formés par les métalloïdes, et en parti-

culier de l'action du chloride phosphorique sur les acides sulfureux, sulfurique, phosphorique, chromique, etc....... 39

Azote.

26. Note sur le protoxyde d'azote liquide et sur l'alcool......... 41
27. Mémoire sur l'acide nitrique anhydre.......................... 42
28. Sur le sulfure d'azote et sur les lépamides minérales.......... 43

Bore, Chlore, Iode, Brome.

29. Sur l'équivalent du chlore et du bore.......................... 43
30. Sur l'état chimique naturel de l'iode dans les plantes marines.. 44
Id. Note sur l'iodométrie... *ibid.*
Id. Monographie chimique, médicale et pharmaceutique.......... *ibid.*
31. Note sur la préparation des gaz acides bromhydrique et iodhydrique.. 45

Fluor, Silicium.

32. Recherches sur l'équivalent du fluor.......................... 45
33. Procédé pour dissoudre la silice.............................. 46

Ozone.

34. Faits concernant l'ozone....................................... 46
Id. Le peroxyde de plomb comparé à l'ozone.................... *ibid.*

Air atmosphérique.

35. Sur la quantité d'ammoniaque contenue dans l'air atmosphérique.. 47
36. Recherches sur l'acide carbonique de l'atmosphère............. 53

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX ET SUR LES SELS.

37. Sur une série de phosphates et d'arséniates alcalins insolubles. 58
38. Sur les différentes variétés d'acide métaphosphorique......... 62
39. Sur les phosphates cristallisés de chaux et de protoxyde de manganèse.. 69
40. Sur les sélénites.. 70
41. Sur les borates.. 71
Id. Sur les tungstates.. *ibid.*
Id. Sur les silicates... *ibid.*
42. Sur quelques sulfates multiples de la série magnésienne...... 72

MÉTAUX LIBRES ET COMBINÉS.

Potassium.

43. Sur le trichromate de potasse................................. 74

Sodium.

44. Sur les produits de la fabrication de la soude artificielle...... 75
45. Sur l'hyposulfite de soude.................................... 79
46. Sur l'eau d'hydratation du phosphate de soude................. 80

Lithium.

47. Sur les sels de lithine.. 80
48. Sur les combinaisons de l'acide phosphorique avec la lithine.. 82

Calcium.

49. Solubilité de la chaux dans l'eau.................... 84
50. Solubilité du fluorure de calcium dans l'eau................ *ibid.*
51. Sur la composition chimique des os......................... 85

Barium.

52. Sur l'équivalent du barium 89

Aluminium.

53. Sur le carbonate d'alumine................................ 91

Fer.

54. Réduction du fer............. 91
55. Sur les modifications que le sulfate ferreux éprouve à l'air.... 92
56. Observations sur la préparation de l'éthiops martial........... 93

Zinc.

57. Formation artificielle d'oxyde de zinc cristallisé............. 93

Nickel, Cobalt.

58. Procédé d'extraction du nickel et du cobalt.................. 94
59. Sur les oxydes du cobalt. 95

Plomb.

60. Réduction du sulfate de plomb à l'état métallique............ 97
61. Sur l'action que le plomb métallique exerce sur le nitrate de plomb. .... *ibid.*
62. Sur l'azoture d'oxyde de plomb....... 102
63. Sur quelques combinaisons de l'acide borique avec l'oxyde de plomb. .... *ibid.*
64. Examen comparatif des différents modes de préparation de l'iodure de plomb........ 104

Cuivre.

65. Considérations sur le poids atomique du cuivre et sur quelques composés de ce métal. 105
66. Chromate de cuivre et de potasse........................... 109

Arsenic.

67. Phosphorescence de l'arsenic............................... 109

Antimoine.

68. Observations sur le chlorure d'antimoine. 109
69. Action de l'hyposulfite de soude sur le chlorure d'antimoine.. 110
70. Observations sur le kermès minéral.......................... 111

Titane.

71. Sur le titane................ 112
72. Recherches sur le titane et ses combinaisons 113

Cérium, Lanthane, Didyme.

73. Sur le poids atomique du cérium, du lanthane et du didyme.. 116

Vanadium.

74. Présence du vanadium dans une scorie de haut fourneau...... 122

Mercure.

75. Sur l'amalgame de cuivre...................................... 123
76. Préparation des iodures mercureux et mercurique............ 124
77. Mémoire sur la composition et les formes cristallines des nitrates de protoxyde de mercure.......... 125
Id. Faits pour servir à l'histoire des sels de mercure............. *ibid.*
78. Sur quelques cas de décomposition du protochlorure de mercure.. 129
79. Recherches sur les oxydochlorures de mercure............. 130

Argent.

80. Recherches sur l'association de l'argent aux minerais métalliques, et sur les procédés à suivre pour son extraction..... 130
81. Moyen de faire disparaître les taches de nitrate d'argent...... 134

ANALYSES ET PROCÉDÉS ANALYTIQUES.

82. Sur une nouvelle méthode d'analyse des sels métalliques...... *ibid.*
83. Sur l'élimination de l'hydrogène sulfuré dans les cas d'analyse quantitative.. 137
84. Sur un nouveau mode d'emploi de l'hydrogène sulfuré dans l'analyse chimique.. *ibid.*
85. Sur l'emploi du phosphate d'argent sesquibasique dans l'analyse.. 138
86. Dosage de l'acide nitreux...................................... *ibid.*
87. Sur le dosage de l'acide phosphorique et sa séparation d'avec les oxydes... 139
88. Sur la séparation de l'acide phosphorique d'avec les bases en général et de l'alumine en particulier.................... 145
89. Recherches sur l'analyse qualitative et quantitative de l'acide phosphorique.. *ibid.*
90. Procédé de dosage de l'acide phosphorique, au moyen d'une liqueur normale.. 146
91. Sur la séparation du nickel d'avec le cobalt.................. 148
92. Sur le dosage du cuivre par les liqueurs titrées............... 149
93. Sur le dosage de l'arsenic..................................... *ibid.*
94. Dosage de l'arsenic au moyen de l'acide sulfureux............ 157
95. Séparation de l'antimoine d'avec l'arsenic.................... 158
96. Sur le dosage de l'antimoine et de ses combinaisons........... 159
97. Dosage du chrôme par les liqueurs titrées...................... 161
98. Sur le dosage de l'urane....................................... 162
99. Observations sur le dosage de la chaux........................ 163
100. Nouveau procédé pour reconnaître l'iode et le brôme.......... 164
101. Recherche de l'iode par l'amidon............................. 165
102. Sur les caractères de la baryte et de la strontiane au chalumeau. *ibid.*
103. Mémoire sur les alliages considérés sous le rapport de leur composition chimique.. 166

104. Analyses de quelques composés formés d'or et d'argent.... ... 169
105. Sur l'amalgamation du fer. 170
106. Cuivrage du fer.................................... ibid.
107. Zincage et étamage du fer et de la fonte.................... 171

VERRES, PORCELAINE.

108. Sur la dévitrification.................................... 172
109. Influence de l'acide borique dans la vitrification............ .. 175
110. Sur un nouvel emploi du platine dans la peinture sur porcelaine. 176
111. Recherches analytiques sur les rouges employés dans la peinture sur porcelaine.................................... 177
112. Observations sur la valeur d'un procédé de fabrication de plâtre artificiel. ... . ibid.
113. Action de l'eau sur les conduits en plomb et procédé pour évaluer de petites quantités de plomb. 178
114. Altération du zinc et du fer zincé par différents liquides....... 180

MINÉRAUX.

115. Expérience sur la formation artificielle de quelques minéraux par voie humide... 182
116. Recherches sur la production artificielle de quelques espèces minérales cristallines, particulièrement de l'oxyde d'étain, de l'oxyde de titane et du quartz; observations sur l'origine des filons titanifères des Alpes. 185
117. Recherches sur la composition des roches. 191
118. Comparaison des densités d'un composé à l'état cristallin, à l'état vitreux et à l'état de mélange.................... 193
119. Sur la conductibilité électrique des principales roches à de hautes températures.................................... 194
120. Recherches sur les verres provenant de la fusion des roches... 196
121. Recherches sur quelques minéraux de l'Amérique septentrionale.................................... 198
122. Recherches sur des minéraux russes.................... 203
Id. Observations sur le lépolithe, le lindsayite et l'hyposclérite. .. *ibid.*
123. Faits pour servir à l'histoire des minéraux du Harz. 207
124. Détermination de quelques minéraux nouveaux. 212
125. Analyse de minéraux.................................... 215
126. Sur la présence de l'iode et du brôme dans les salines du Wurtemberg. 217
127. Analyse d'un diamant carbonique provenant du Brésil. 218
128. Sur un lignite extrait dans un sondage.................... 220
129. Description minéralogique de l'arkansite. .... *ibid.*
Id. Sur l'identité de l'arkansite avec le brookite .... *ibid.*
130. Fréquence de l'arsenic dans les pyrites.................... 221
131. Sur un nouveau gisement du tellure.................... ... *ibid.*
132. Analyse d'un fahlerz mercurifère.................... *ibid.*
133. Analyse de la sole saline de Wittikind, près de Halle... 222
134. Sur un borate naturel....... 223

135. Sur les alcalis et l'acide phosphorique contenus dans les pierres calcaires du Wurtemberg.... 224
136. Analyse d'un calcaire grossier.... 227
137. Analyse d'un tuf calcaire.... *ibid.*
138. Note sur l'origine de la dolomie.... 228
139. Analyse de la konite.... *ibid.*
140. Sur le calcite de Sangerhausen.... 229
141. Formation du sulfate double de magnésie et de potasse dans les eaux mères de la saline de Kissinger.... 230
142. Analyse de la magnésite.... *ibid.*
143. Sur le fer météorique de Zacatecas.... *ibid.*
144. Sur deux aérolithes et une masse de fer météorique découverts récemment dans l'Inde occidentale.... 231
145. Analyse du fer météorique d'Arva.... *ibid.*
146. Sur un arséniate de zinc hydraté natif.... 232
147. Analyse d'un minerai de zinc.... *ibid.*
148. Analyse du plomb phosphaté.... 233
149. Sur le spath de bismuth de la Caroline du Sud.... *ibid.*
150. Sur une masse de cuivre natif, provenant des rives du lac Supérieur, aux États-Unis d'Amérique.... 234
151. Sur l'atakamite.... 236
152. Étude comparative des sables aurifères de la Californie, de la Nouvelle-Grenade et de l'Oural.... 237
153. Sur l'existence de l'or dans les pyrites des mines de cuivre de Chessy et de Saint-Bel (Rhône).... 242
154. Analyse de l'or de la Californie.... 243
155. Observations sur la présence d'eau de combinaison dans les roches feldspathiques.... 244
156. Observations sur la composition chimique de l'épidot et de l'orthite.... 245
157. Analyse de l'épidot et du triphylline.... *ibid.*
158. Recherches sur l'euphotide.... 246
159. Recherches sur le porphyre quartzifère.... 248
160. Sur la protogine des Alpes.... 249
161. Analyse du glaucolithe.... 251
162. Sur la véritable composition de la chlorite.... *ibid.*
163. Analyse de la cimolite.... 252
164. Sur le dillnite, nouveau minéral.... *ibid.*
165. Composition du smectite.... 253
166. Sur le scolopsite, nouveau minéral.... 254
167. Analyse du palagonite.... *ibid.*
168. Composition du schorlamite, nouveau minéral titanifère.... 255
169. Sur la pegmatite des Vosges.... 256
170. Analyse d'une schiste carbonifère et ferrugineuse.... 257
171. Sur les « slaniska » de la Moravie.... *ibid.*

EAUX MINÉRALES.

172. Analyse de l'eau de la Méditerranée sur les côtes de France.... 258
173. Analyse de l'eau de la mer Morte.............................. 272
174. Analyse de l'eau de la mer Morte.............................. 273
175. Sur le carbonate de chaux, comme ingrédient de l'eau de mer. 274
176. Analyse de l'eau de la Tamise.............................. *ibid.*
177. Analyse de l'eau du puits foré de la Monnaie, et remarques sur quelques eaux de puits de Londres.............................. 275
178. Sur les eaux sulfureuses thermales des Pyrénées............ *ibid.*
179. Analyse d'une eau minérale sulfureuse.............................. 276
180. Analyse de quelques eaux minérales de la Seine-Inférieure.... 277
181. Sur l'eau minérale de Bastennes.............................. *ibid.*
182. Nouvelles observations sur la source thermale de Balaruc..... 278
183. Sur l'eau minérale de Stadt-Sulza (Weimar).................. 279
184. Analyse de l'eau minérale des Célestins, à Vichy (Allier)....... *ibid.*
185. Analyse de l'eau minérale de Krankenheil.................... 281
186. Sur une eau minérale des environs de Halle.................. *ibid.*
187. Sur l'eau minérale naturelle de Villecelle.................... 282
188. Analyse de l'eau minérale de Cheltenham.................... 283
189. Analyse de l'eau d'un puits artésien.......................... 285
190. Sur l'eau minérale de Wattwiller (Haut-Rhin)................. *ibid.*
191. Analyse de quelques eaux minérales de l'Irlande 286
192. Composition d'une eau potable de Londres.................. 287
193. Composition de l'eau de la Tamise .... *ibid.*
194. Analyse de quelques eaux jaillissantes...................... 288

CHIMIE ORGANIQUE.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES.

195. Recherches cristallo-chimiques sur les substances organiques congénères.............................. 290
196. Sur le dosage de l'azote.............................. *ibid.*
197. Sur l'analyse de combinaisons organiques chlorées............ 291
198. De l'action du sucre et de l'acide sulfurique sur les substances organiques azotées.............................. *ibid.*
199. Recherches relatives à l'action du mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique sur les matières organiques................ 293
200. Sur l'électrolyse des combinaisons organiques.............. *ibid.*
201. Sur les moyens d'isoler les radicaux organiques.............. 296
202. Sur une nouvelle série de substances organiques renfermant des métaux, du phosphore, etc.............................. 300

AMMONIAQUE, CYANOGÈNE ET PRODUITS QUI EN DÉRIVENT.

203. Note relative à l'action de la lumière sur le bleu de Prusse exposé dans le vide.............................. 302
204. Sur les platinocyanures.............................. *ibid.*

205. Sur le précipité de l'acétate basique de plomb produit dans les cyanures solubles.... 304
206. Sur le sulfocyanure de benzoïle et ses produits de décomposition.... 305
207. Action de l'ammoniaque sur le chloroplatinate d'ammoniaque.. 308
208. Action de l'ammoniaque sur un des produits d'oxydation des xanthates.... *ibid.*

ALCOOLS.

Alcool acétique et ses dérivés, Alcool méthylique ou formique, Alcool amylique ou valérique.

209. Alcool préparé au moyen du jus des baies de sorbier (sorbus aucuparia).... 312
210. De la fabrication de l'éther.... *ibid.*
211. Sur le sulfate neutre d'éthyle.... 313
212. De l'action de la baryte sur l'éther salycilique.... 314
213. Action de la chaleur sur l'alcool amylique.... 316
214. Sur l'éther amylique.... 317
215. Recherches sur la série amylique.... 318
Id. Sur la préparation de l'éther carbonique.... *ibid.*
216. Sur le mésitylène et quelques-unes de ses combinaisons.... 320
217. Note sur le chloroforme.... 323
218. Sur la séparation de quelques acides de la série $(CH)^n O^4$.... 324
219. Présence de l'acide formique dans l'ortie.... 325
220. Sur le valérate de bismuth.... *ibid.*
221. Sur les acides volatils du tamarin et sur la présence de l'acide butyrique dans le savonier.... 326
222. Sur la formation de l'acide valérique aux dépens du safranum et sur la composition de quelques variétés de cette dernière substance.... 327
223. Sur le caprylon.... 328
224. Sur la composition de l'acide stéarique.... 329

SÉRIE BENZOIQUE.

225. Recherches sur les composés nitrogénés de la série benzoïque.. 329
226. Recherches sur la série benzoïque.... 331
227. Recherches sur de nouveaux corps chlorés dérivés de l'acide benzoïque.... 332
228. Sur les phénides.... 338
Id. Sur la série diphénique.... *ibid.*
829. Analyse de la chloropicrine.... 340
230. Combinaisons de la succinamide avec l'oxyde d'argent.... *ibid.*

AMIDON, SUCRE, GOMME, MANNITE ET PRODUITS QUI EN DÉRIVENT.

231. Sur l'équivalent de la mannite.... 341
232. Sur l'industrie des sucres.... 342
233. Sur les sucres.... 346

234. Nouveau procédé pour l'extraction du sucre de la canne et de la betterave........ 350
235. Sur le sucre qui se trouve dans les fleurs du rhododendron ponticum........ *ibid.*
236. Dosage du sucre de lait........ *ibid.*
237. Analyse des substances saccharifères au moyen des propriétés optiques de leurs dissolutions et évaluations de leur rendement industriel........ 351
238. Sur l'essai des sucres........ *ibid.*
239. Observations sur la composition du miel et sur quelques propriétés des sucres........ 352
240. Sur l'acide pectique artificiel........ 353
241. Dosage de la fécule par voie humide........ 356
Id. Dosage du sucre et de la fécule........ *ibid.*
242. Sur quelques substances explosives........ 359
Id. Coton-poudre préparé avec le sucre........ *ibid.*
243. Mémoires sur le pyroxyle........ 360
244. Sur la solubilité de la pyroxyline dans l'éther........ 363

ACIDES ORGANIQUES.

245. Sur la différence qui existe entre l'acide lactique obtenu par fermentation et celui retiré du liquide musculaire........ 364
Id. Sur l'acide lactique du liquide musculaire........ *ibid.*
246. Sur les produits de la distillation de l'acide lactique et du lactate de cuivre........ 366
247. Action de chlore naissant sur l'acide lactique........ 367
248. Sur l'acide paratartrique........ 368
249. Conversion du malate de chaux en acide succinique........ *ibid.*
250. Sur les acides fixes de la racine de valériane........ 371
251. Sur la distillation sèche du camphorate de chaux........ 372
252. Sur les propriétés optiques de l'acide camphorique........ 373
253. Sur l'acide tannique........ *ibid.*
254. Action de la potasse sur l'acide cafétannique........ 374
255. Action du chlore sur l'acide anilique........ 375
256. Sur la formule du quinate de cuivre basique........ *ibid.*

CORPS GRAS, CIRE, ESSENCES ET RÉSINES.

257. Action de l'acide nitrique sur l'acide sébacique........ 376
258. Mémoire sur la formation des matières grasses dans les végétaux. *ibid.*
259. Sur l'oxydation des produits volatils de la distillation des graisses. *ibid.*
260. Sur la composition de la stéarine........ 378
261. Sur la composition du beurre de shea et du suif végétal........ 379
262. Sur les huiles grasses de la moutarde........ *ibid.*
263. Examen chimique de l'essence d'imperatoria........ 380
264. Note sur la préparation de l'huile de croton tiglium........ 381
265. Sur la nature chimique de la cire........ 382
266. Examen de l'essence d'asa fœtida........ 389

267. Préparation de l'huile de lavande.... 394
268. Sur les moyens de reconnaître la pureté de l'essence de roses.. *ibid.*
269. Formation de l'essence de rue au moyen de l'huile de foie de morue.... 395
270. Étude sur les essences de térébenthine d'élémi et de gomart... 396

ALCALIS ORGANIQUES.

271. Recherches sur l'anisol et le phénol.... 398
272. Sur le styrax liquide et le baume du Pérou.... 403
273. Sur la styracine.... 407
Id. Sur la constitution de la styracine.... *ibid.*
274. Sur une nouvelle variété de baume de copahu.... 409
275. Sur l'acide térébique.... 411
276. Sur l'asclépion.... 412
277. Sur l'acide fosrésique.... 413
278. Sur la préparation de la santonine.... *ibid.*
279. Sur les bases organiques volatiles.... 414
280. Sur les substances végétales azotées comme sources d'alcaloïdes artificiels.... 416
281. Sur une série d'alcalis organiques.... 420
282. Sur les hyperchlorates et hyperiodotes à base organique .... *ibid.*
Id. Sur quelques hyperchlorates à base organique et leurs formes cristallines.... *ibid.*
283. Recherches sur la strychnine.... 422
284. Sur l'action que l'acide nitrique exerce sur la brucine.... 425
Id. Sur un produit d'oxydation de la brucine.... *ibid.*
285. Sur la composition et les métamorphoses de la conine.... 426
286. Sur la caféine.... 430
Id. Sur le cholestérophane.... *ibid.*
287. Sur la composition de la leucine.... 432
288. Sur la nitromésidine ; nouvelle base organique.... *ibid.*
289. Nouveau procédé pour déterminer la proportion de sulfate de cinchonine mêlée au sulfate de quinine.... 434
290. Sur la chinidine.... 436
291. Préparation du sulfate de phyllirine.... *ibid.*
292. Recherches chimiques sur la famille des ménispermées.... *ibid.*
293. Sur le piperin.... 440
Id. Sur la forme cristalline du piperin.... *ibid.*
294. Sur les principes colorants des lichens.... 442
295. Sur les bases retirées du roccella tinctoria et de l'evernia prunastri.... 445
296. Sur une nouvelle matière colorante.... 446
297. Recherches sur les graines du peganum harmala.... 447
298. Sur la matière colorante du morinda citrifolia.... 449

PRINCIPES VÉGÉTAUX INDÉTERMINÉS ET MATIÈRES VÉGÉTALES COMPLEXES.

299. Sur quelques combinaisons de la série du quinon 450
Id. Sur les dérivés chorés de l'acide quinique .... *ibid.*
300. Sur le quinon et sur différents dérivés de l'indigo 460
301. Sur la non existence de la crotonine 461
302. Sur le peucédanin .... *ibid.*
303. Sur la glairine des eaux minérales 463
304. Sur l'émulsine et sa composition 464
305. Sur la légumine 468
306. Recherches de la légumine dans les farines 470
307. Recherches chimiques sur l'écorce du cail-cédra 471
308. Procédé pour l'essai des opiums .... *ibid.*
309. Sur la composition des graines du lierre 472
310. Analyse des glands, suivie de considérations sur la présence du sucre de lait dans les graines des végétaux 473
311. Sur la composition du bois de sapin blanc 479
312. Analyse de l'hyraceum capense 480
313. Analyse des graines de pavot blanc 481
314. Sur la composition du blé 484
315. Sur la composition du topinambour 489
316. Composition de plusieurs substances alimentaires 490
317. Sur la composition des tubercules de l'apios tuberosa 492
318. Mémoire sur le café .... *ibid.*
319. Des falsifications des farines 493
320. Sur la rhubarbe 495
321. Action de l'acide phosphorique sur la cholestérine 496
322. Solubilité de la gutta-percha 497
323. Nouveau procédé pour travailler le caoutchouc et la gutta-percha 498
324. Préparation et conservation des plantes destinées aux herbiers. 502

FERMENTATIONS.

325. Production de l'hydrogène sulfuré par la fermentation vénéneuse 503
326. Des moyens de constater la richesse alcoolique des vins 504
327. Analyse de quelques échantillons de vins du Rhin 507
328. Désacidification du vin 508
329. Des effets du froid sur les vins .... *ibid.*

PRODUITS DE DESTRUCTION DES VÉGÉTAUX.

330. Recherches sur le goudron de houille 510
331. Sur une nouvelle combinaison naphtalique 512

CENDRES ET TERRAINS.

332. Sur les substances minérales contenues dans les matières organiques 512

333. Recherches analytiques sur la soude des cendres de bois...... 525
334. Analyse des cendres de lin et du sol dans lequel le lin avait été cultivé.. 528
335. Analyse des cendres d'olivier.................................. 530
336. Analyse des cendres de pois et de colza..................... 531
337. Composition des cendres du blé sain et du blé charbonneux... 532
338. Analyse des cendres de bière.................................. *ibid.*
339. Analyse des cendres de la graine de garance.................. 533
340. Analyse de la cendre de betterave............................ *ibid.*
341. Analyse des cendres d'asperges et de choux de Bruxelles...... 534
342. Analyse des cendres de navets................................ 535

RECHERCHES CHIMICO-PHYSIOLOGIQUES SUR LES VÉGÉTAUX.

343. Rapport sur les expériences faites par l'Institut agronomique de Prusse sur l'épuisement du sol.......................... 535
344. Sur la composition chimique du liquide contenu dans les appendices du népenthès.. 540
345. Mémoire sur le ligneux de la canne créole cultivée à la Havane. 541
346. Sur la structure et la composition chimique de la canne à sucre. 543
347. Composition comparative de divers fourrages récoltés sur des terres ordinaires et sur des terrains salés.................. 544
348. Influence du sol et des engrais sur la production du sucre dans la betterave.. *ibid.*
349. Sur les substances minérales nécessaires au développement d'une espèce végétale.. 545
350. Sur le mode de transport des phosphate et carbonate de chaux dans les organes des plantes, et sur l'influence qu'exercent ces sels calcaires dans l'acte de la germination et de la végétation.. 553
351. Sur le mode d'action du plâtre employé comme amendement en agriculture.. *ibid.*

CHIMIE ANIMALE.

Constitution chimique des tissus et des fluides animaux.

352. Faits pour servir à l'histoire des substances organiques azotées. 554
353. Sur l'albumine, la fibrine et la caséine...................... 555
354. Sur la composition chimique des membranes artérielles....... 562
355. Sur l'acide xanthoprotéique.................................. 564
356. Recherches sur la corne de bœuf.............................. 565
357. Sur la composition de la corne............................... 566
358. Sur les éléments inorganiques de la chair musculaire......... *ibid.*
359. Sur les acides volatils du liquide musculaire................ 568
360. De la présence de l'acide hippurique dans le sang de bœuf..... *ibid.*
361. Recherches sur les cendres du sang de différents animaux..... *ibid.*
362. Sur un sang blanc.. 572
363. Nature du sang dégorgé par les sangsues...................... 573
364. Sur le dosage de la matière grasse d'un muscle transformé en graisse.. *ibid.*

365. Présence de la vivianite dans un os........................ 574
366. Présence de la guanine dans certaines sécrétions des animaux invertébrés........................ *ibid.*
367. Présence de l'allantoïne dans l'urine de veau........................ 575
368. Analyse d'un liquide amniotique........................ 576
369. Présence du sucre dans la sueur des cholériques........................ *ibid.*
370. Analyse des liquides contenus dans des intestins de cholériques. 577
371. Sur la nature du liquide sécrété par la membrane muqueuse des intestins dans le choléra........................ *ibid.*
372. Sur l'urine des cholériques........................ *ibid.*
373. Analyse des cendres des excréments humains........................ 578
374. Analyse des concrétions trouvées dans les vaisseaux urinaires du rein de bœuf........................ 579
375. Analyse de quelques calculs veineux........................ 580
376. Analyse de concrétions articulaires........................ 581
377. Sur un calcul intestinal........................ *ibid.*
378. Analyse d'un calcul trouvé dans la vessie d'un bœuf........................ 582
379. Analyse d'un calcul veineux........................ *ibid.*
380. Observations sur la bile de différents animaux........................ 583
381. Sur la bile d'oie........................ 589
382. Nouvelles observations sur la décomposition spontanée de la bile de bœuf........................ 590

RECHERCHES CHIMICO-PHYSIOLOGIQUES SUR LES ANIMAUX.

Respiration et nutrition.

383. Études de chimie organique faites en vue des applications physiologiques et médicales........................ 591
384. Faits divers de chimie appliquée à la physiologie........................ 639
385. Mémoire sur la statique chimique du corps humain........................ *ibid.*
386. Expériences sur la statique chimique du mouton........................ 640
387. Recherches sur quelques-unes des causes du mouvement des liquides dans l'organisme animal........................ 641
388. Sur la nutrition........................ 646
389. Sur les rapports entre les aliments et les excrétions........................ 649
390. Recherches sur le pouvoir moléculaire rotatoire de l'albumine du sang et des liquides organiques........................ 650
391. Note sur l'augmentation de la fibrine dans le sang par la chaleur........................ 652
392. Sur les fonctions des corpuscules rouges du sang........................ 652
393. Moyen pour constater la présence du chloroforme dans le sang........................ *ibid.*
394. Sur quelques faits du domaine de la digestion........................ 654
395. Recherches sur les usages du suc pancréatique dans la digestion. 660
Id. Sur le suc pancréatique et le suc gastrique........................ *ibid.*
396. Sur l'élimination de l'arsenic et sur la composition de quelques eaux minérales........................ 680
397. De l'origine du sucre dans l'économie animale........................ 681

398. Recherches chimiques sur le ramollissement du crâne d'enfants. 692
399. Recherches sur la présence du plomb, du cuivre et de l'argent dans la mer, et sur l'existence de ce dernier métal dans les êtres organisés.......... 697
400. Recherches chimiques sur la respiration des animaux des diverses classes.......... 699
401. Recherches sur l'acide carbonique expiré par l'homme dans un temps déterminé.......... 706
402. Extrait d'un rapport adressé à M. le ministre de la guerre, relativement au volume d'air à assurer aux hommes de troupe dans les chambres de casernes.......... 710
403. Acide carbonique exhalé par divers animaux dans l'acte de la respiration.......... 715
404. Sur la proportion d'acide carbonique exhalé par les animaux.. *ibid.*
405. Études sur la composition de l'air expiré par les cholériques... 716

POISONS ET MÉDICAMENTS.

Conservation des matières animales.

406. Recherches sur les causes du goître et du crétinisme.......... 718
407. Emploi de l'iode contre les pustules varioliques.......... *ibid.*
408. Mémoire sur l'emploi de l'iodure de potassium pour combattre les affections saturnines et mercurielles.......... 719
409. Sur de nouvelles conserves de lait.......... 721
410. Conservation des viandes.......... *ibid.*
411. De la conservation des animaux ou de leurs parties; embaumements.......... 722
412. Application de l'hydrogène sulfuré à la destruction des insectes nuisibles aux collections, aux pelleteries et aux étoffes...... 723
413. Des procédés de désinfection et de l'emploi des matières fécales. 726
414. Gibier empoisonné.......... *ibid.*
415. Antimoine dans les pâtés de foie gras.......... 727

ADDITIONS.

416. De l'éthérisation, par M. Velpeau.......... 728
417. Rapport sur la gélatine, considérée comme aliment, par M. Bérard. 743

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

ANNUAIRE DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

1. — Sur la forme cristalline des métaux rhomboédriques; par M. G. Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVII, p. 143).

Les formes cristallines des métaux dérivent de trois types, qui sont : l'octaèdre régulier, le rhomboèdre de 86°-88° et l'octaèdre à base carrée, dont les arêtes terminales se coupent sous l'angle de 105° 47′ (Miller).

Le zinc était considéré comme cristallisant en prismes à base d'hexagone ; cependant M. J. Nicklès, ayant observé des cristaux de zinc pur dérivant du cube (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 69), le zinc rentre à son tour dans le groupe des métaux octaédriques. Ce groupe comprend :

L'or, l'argent, le cuivre, le plomb, le zinc. Nous ajouterons : le cadmium, le fer et le potassium.

Les métaux rhomboédriques sont d'après M. G. Rose : l'antimoine, l'arsenic et le tellure. L'objet du travail de ce physicien est précisément de démontrer, que le bismuth rentre également dans cette série, ainsi que le palladium, l'osmium, l'iridium.

L'auteur passe en revue tous les métaux rhomboédriques et les examine avec soin. Il a étudié autant que possible les cristaux naturels et les cristaux artificiels.

Il trouve que l'iridium et le palladium sont dimorphes : et raisonnant par analogie, M. G. Rose exprime une opinion déjà émise par M. J. Nicklès (*Annales de Chimie et de Physique*, 1848,

t. XXII, p. 37), d'après laquelle tous les métaux rhomboédriques ou octaédriques seraient isodimorphes.

Un fait remarquable, sur lequel d'ailleurs, M. Hankel a déjà appelé l'attention, c'est que la forme des métaux rhomboédriques est celle de certains oxydes de la formule R^2O^3; tels que les oxydes de fer, de chrôme, d'alumine (corindon), le fer titané. De plus, certains de ces oxydes ont leurs représentants dans le système cubique; ce sont les oxydes d'antimoine, de tellure et l'acide arsénieux.

Ainsi, on trouve chez ces oxydes le même parallélisme que chez les métaux que nous venons de citer.

D'après les nouvelles mesures de M. Rose, les rhomboèdres de ces métaux possèdent les angles suivants :

Le rhomboèdre de l'osmium est de. .	84° 52′
l'iridium.	84° 52′
l'arsenic.	85° 04′
le tellure.	86° 57′
l'antimoine.	87° 35′
le bismuth.	87° 40′
le palladium.	indéterminé.

Le bismuth maintient son isomorphisme avec l'antimoine dans son sulfure qui possède la forme et la composition du sulfure d'antimoine. M. G. Rose s'en est assuré à l'aide de mesures faites sur des cristaux de sulfure de bismuth, provenant de Gillebek, près de Drammen en Norvége. Leur forme est identique avec celle du sulfure artificiel, examiné par M. Phillips.

Le bismuth natif se prête difficilement aux mesures, mais le métal cristallisé par le procédé ordinaire possède tous les caractères d'un rhomboèdre; si on l'a rangé dans le système cubique c'est qu'on s'est laissé induire en erreur par l'angle 108° 23′ et celui 110° 33′ des arêtes latérales, angles qui sont en effet très-voisins de 109° 28′, qui est celui de l'octaèdre régulier.

Au reste, en examinant les propriétés diamagnétiques du bismuth, M. Plucker a été forcément conduit, de son côté, à admettre que les cristaux artificiels de ce métal appartiennent au système rhomboédrique (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXXVI, p. 241).

2. — Sur des analogies de forme entre certains oxysels et sulfosels ; par M. G. Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVI, p. 291).

Le sulfure d'argent (AgS) et le protosulfure de cuivre (SCu^2) sont, non-seulement isomorphes, mais encore isodimorphes ; ils se remplacent dans le cuivre gris et dans le polybasite, ainsi que l'a prouvé M. H. Rose.

Le sulfure d'argent, natif, cristallise dans le système cubique comme le protosulfure de cuivre artificiel. Le protosulfure de cuivre naturel appartient, au contraire, au système du prisme rhomboïdal droit ; sa forme est celle du sulfure naturel ($SCu^2 + SAg$).

Les rapports qu'on remarque entre ces deux sulfures paraissent encore exister entre SCu^2 et le sulfure de plomb SPb, qui est isomorphe avec SAg. D'après M. Rammelsberg, le weissgultigerz possède la composition du cuivre gris avec la différence que, dans le premier minéral, le sulfure de plomb figure parmi les sulfures basiques, en proportions variables avec le protosulfure de cuivre et le sulfure d'argent. Le cuproplombite renferme l'équivalent de SCu^2 uni avec des équivalents de SPb sans que la forme ou le clivage de la galène en soient affectés.

En admettant que SCu^2 peut remplacer SAg aussi bien que SPb, la formule de la bournonite, que M. H. Rose représente par :

$$S^3Sb^2,\ 3SCu^2 + 2(S^3Sb^2 + 3SPb) \text{ devient}$$
$$S^3\,Sb^2 + 3\,(SCu^2,\ 2SPb).$$

Dès lors, ce n'est plus un sel double mais bien un monosel résultant de la combinaison de 3 équivalents de cuproplombite avec 1 équivalent de sulfure d'antimoine. Or, cette formule s'accorde avec celle de l'argent rouge $Sb^2S^3 + 3\,SAg$, et n'en diffère qu'en ce que les 3 équivalents d'argent sont remplacés par 1 équivalent double (Cu^2) de cuivre et 2 équivalents de plomb.

Sans doute, la forme de la bournonite diffère entièrement de celle de l'argent rouge ; elle est rhomboïdale, tandis que celle de l'argent appartient au système rhomboédrique. Mais ici, se présente ce fait intéressant que, *l'argent rouge est au spath d'Islande comme la bournonite est à l'arragonite.*

M. G. Rose paraît ignorer les belles recherches sur le *Dimorphisme* de M. Pasteur (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 1), et dans

lesquelles on démontre le rapport intime qui existe entre la forme du spath et celle de l'arragonite, qui sont *formes limites* l'une par rapport à l'autre.

Ces deux exemples de substances de composition différente possédant la forme de l'arragonite ou du spath d'Islande, ne sont pas les seuls; les nitrates de potasse et de soude sont dans le même cas : le dernier cristallise ordinairement dans la forme du spath, le premier se présente habituellement en prismes rhomboïdaux, qui sont ceux de l'arragonite; cependant, il peut aussi cristalliser en rhomboèdres, ainsi que l'a fait voir M. Frankenheim.

Ainsi, des substances de composition très-différente peuvent cristalliser

Dans la forme du spath d'Islande.	Dans la forme de l'arragonite.
CO^2,KO	CO^2,RO (1)
AzO^5,NaO	AzO^5,KO
S^3Sb^2+3SAg	$S^3Sb^2,3(SCu^2+2SPb)$.

M. G. Rose ajoute que cette similitude de forme entre des substances de composition si différente, ne semble pas être l'œuvre du hasard; il pense qu'elle nous obligera un jour à considérer l'isomorphisme à un point de vue plus élevé qui nous est encore inconnu.

3. — Sur les propriétés électriques des corps cristallisés ; par M. Wiedemann (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVI, p. 404).

Depuis qu'on a trouvé des relations entre les propriétés optiques de certains corps et leur forme cristalline, les physiciens se sont mis à la recherche des rapports qui peuvent exister entre la forme des corps cristallisés et l'action que les agents extérieurs exercent sur eux. Ces efforts ont été couronnés de succès pour l'action de la chaleur, action étudiée par M. de Sénarmont, et pour celle du fluide diamagnétique approfondie par M. Plucker. (Voy. *Annuaire de Chimie*, 1849, p. 10.)

On ne sait que peu de chose sur l'action de l'électricité; M. Faraday a fait toutes sortes de tentatives pour établir une relation entre l'axe cristallographique du spath ou du quartz taillés en cube et la distribution de l'électricité sur ces corps. D'un autre côté, les

(1) RO représentant les oxydes isomorphes avec la chaux.

recherches de MM. Pelletier, Fox, Ritter, Hausmann et Henrici n'ont pas abouti à une loi générale sur la conductibilité électrique des cristaux; ces dernières recherches avaient été surtout entreprises dans le but d'établir un nouveau caractère minéralogique. M. Hausmann et M. Henrici avaient bien remarqué que le malacolithe conduit le mieux, suivant son axe cristallographique, et que la conductibilité du diallage s'opère le mieux parallèlement à son plan de clivage.

M. Wiedemann a voulu déterminer l'influence de la forme cristalline sur la conductibilité; car on pouvait s'attendre à voir le cristal meilleur conducteur suivant une direction que suivant une autre. Son procédé est basé sur le fait suivant :

Quand on saupoudre une plaque de verre ou de résine d'une poudre légère telle que le lycopode, et qu'on fixe, perpendiculairement sur cette plaque, une pointe fine, une aiguille à coudre, par exemple, à laquelle on communique de l'électricité positive au moyen d'une bouteille de Leyde, le lycopode s'éloigne de la pointe de manière à former un cercle autour d'elle, car la répulsion électrique est partout égale.

Si, à la plaque de verre, on substitue une lame de gypse, on voit très-bien que la poudre ne se répartit plus aussi également dans toutes les directions; la surface, mise à nu, est, à très-peu près, elliptique.

On pourrait objecter que cette inégale répulsion est due à l'inégalité de structure de la pointe, inégalité qui permettrait un dégagement de fluide plus considérable d'un côté que de l'autre; mais, ce qui prouve qu'il n'en est pas ainsi, c'est qu'on n'observe rien de semblable quand on opère sur une plaque de verre.

Dans le sens de sa longueur, la figure fait, avec les plans de clivage du gypse, un angle de 25°. M. Wiedemann s'est d'ailleurs assuré que ce phénomène ne dépend pas de la structure de la surface du cristal en recouvrant cette dernière d'une légère couche de collodion ; en employant alors un courant un peu plus fort, il a obtenu la même ellipse que tout à l'heure.

M. Wiedemann a encore expérimenté sur les cristaux qui suivent :

L'acétate double de cuivre et de chaux, la célestine, le spath pesant, l'arragonite, le quartz, la tourmaline, l'apatite et le spath calcaire; le borax, l'épidot et le feldspath.

Ceux de ces corps qui favorisent le passage de l'électricité, suivant leur axe principal, sont : l'arragonite, l'apatite, le spath et la tourmaline; dans l'acétate double de chaux et de cuivre : la célestine, le spath pesant, le gypse, le feldspath, l'épidot, l'électricité passe plus facilement, suivant la direction qui est perpendiculaire à l'axe principal.

En comparant ces résultats avec ceux que M. Brewster a obtenus dans ses recherches sur les propriétés optiques des cristaux, on trouve que les cristaux qui propagent l'électricité plus rapidement, suivant leur axe principal que suivant les autres axes, sont ceux qu'on a nommés optiques *négatifs*, et qu'à l'exception du feldspath, les autres cristaux sont ceux que l'on trouve rangés parmi les cristaux positifs.

Il résulterait de là que la direction suivant laquelle l'électricité se propage le mieux dans les cristaux, est précisément celle que la lumière traverse le plus aisément.

Comme les propriétés thermiques signalées par M. de Sénarmont ont un rapport intime avec la propriété optique, il s'ensuit donc aussi qu'elles sont liées à celles que M. Wiedemann vient de déterminer.

Du reste, on ne pourra établir une loi générale qu'après avoir étudié, parallèlement, toutes ces propriétés.

4. — Recherches sur l'électrolysation; par M. Bouis (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 403).

L'auteur a répété l'expérience de M. Kolbe, et est parvenu, comme lui, à produire du chlorate de potasse en faisant agir un courant électrique sur une dissolution de chlorure de potassium. Mais on n'obtient ce résultat qu'autant qu'on n'apporte aucun obstacle à l'élévation de température qui accompagne le courant; cette chaleur peut être assez forte pour mettre le liquide en ébullition. Si l'on refroidit la dissolution, on n'obtient plus que de l'hypochlorite.

M. Bouis a pu transformer aussi l'iodure et le bromure de potassium en iodate et bromate. A l'aide d'un appareil à diaphragme il est parvenu à séparer les produits de décomposition; il isole ainsi de l'acide ferrocyanhydrique et du bleu de Prusse, du prussiate jaune de potasse; il transforme à volonté le prussiate jaune en prussiate rouge, et inversement. Le chromate neutre de potasse a été

de la même manière transformé en bichromate, et celui-ci en chromate neutre.

Cette communication se termine par quelques indications sur la pile de M. Bunsen ; nous croyons utile de les faire connaître : « Dans mes expériences, dit M. Bouis, j'ai fait usage de la pile de Bunsen, modifiée il y a quelques mois par M. Deleuil. Cette amélioration consiste, comme on le sait, à placer le charbon intérieurement, à diminuer, par ce moyen, la consommation de l'acide azotique, et en augmentant la quantité d'acide sulfurique, à rendre la pile plus constante. Après quelques jours d'usage, j'ai remarqué dans les piles un grand affaiblissement d'intensité. La cause de cette déperdition, qu'il aurait été facile de prévoir, se trouvait dans la manière de fixer les garnitures aux charbons. Les charbons, en effet, portent un cercle en cuivre sur lequel s'adapte la bande propre à établir les communications ; ce collier en cuivre, fortement serré contre le cylindre de charbon, est mastiqué extérieurement dans le but de prévenir la corrosion du métal ; mais l'on n'a pas songé que l'acide, pénétrant dans le charbon, monte en vertu de la capillarité jusqu'au sommet, et attaque le cuivre pour le transformer en azotate et en sulfate. Or, nous savons, d'après les recherches de M. Pouillet, que la conductibilité du cuivre est seize millions de fois plus grande que celle d'une dissolution saturée de sulfate de cuivre ; c'est ce qui explique l'affaiblissement dans l'intensité du courant. Il peut même arriver que la communication soit tout à fait interrompue, et l'on comprend aisément que, dans une batterie, un seul élément qui se trouverait dans ce cas, jetterait le trouble dans les expériences.

« Une conséquence de la corrosion du cuivre, c'est que la bande qui sert à établir les communications se détache, tombe, et la pile est hors de service. Prévenu de ces faits, M. Deleuil s'est empressé de changer les garnitures du charbon, et, grâce à son habileté, tous ces inconvénients ont disparu.

« Les nouveaux charbons, percés dans leur axe pendant la fabrication, reçoivent une pièce en cuivre très-forte, s'enfonçant de trois à quatre centimètres, et fixée solidement à la partie inférieure par une vis qui lui est perpendiculaire. Cette pièce, préalablement bien mastiquée, n'est pas en contact avec le charbon. Elle se trouve isolée et à l'abri de la corrosion ; elle n'a qu'un but mécanique, et peut être en verre, en bois, retournée en équerre : elle porte à la

partie supérieure une vis qui, par sa pression, met en communication le charbon avec une lame de cuivre soudée au zinc ; l'extrémité de la lame est en platine, pour que l'acide azotique ne l'attaque pas. »

5. — Sur la recomposition des gaz mixtes développés dans le voltamètre ; par M. Jacobi (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXV, p. 215).

Dans ses nombreuses recherches sur l'électricité et le magnétisme, M. Jacobi a été souvent dans le cas d'observer une disparition des gaz provenant de la décomposition de l'eau par la pile, quand ces gaz, réunis dans le voltamètre, se trouvaient plus ou moins en contact avec les électrodes de platine.

La disparition des gaz s'expliquait par ce fait observé par M. Doebereiner, savoir, la recomposition de l'eau sous l'influence du platine ; pour prévenir ce phénomène, M. Jacobi recommandait alors de tenir les électrodes toujours parfaitement recouvertes de liquide, afin de soustraire les gaz au contact du platine.

Depuis, M. Jacobi a reconnu que cette précaution était loin de suffire, et qu'il se produisait une recomposition des gaz mixtes, même à travers une colonne de liquide de plus d'un pied de haut. Les gaz diminuaient peu à peu de volume, et ne laissaient plus, en définitive, qu'une petite bulle d'air.

Cependant il y a des voltamètres dans lesquels le volume des gaz ne subit aucune diminution. Les conditions principales de la réussite de l'expérience sont : 1° la pureté chimique des acides employés; 2° la netteté la plus parfaite des électrodes de platine.

La recomposition des gaz avance rapidement quand on fait usage d'électrodes recouvertes d'une couche de noir de platine, ou de platine cohérent. Si, au contraire, on fait passer des courants magnéto-électriques alternatifs à travers un voltamètre à électrodes actives, aucun dégagement n'est perceptible à leur surface, tandis qu'il y en a un dans les voltamètres à électrodes inactives.

Les gaz provenant de l'électrolyse de l'acide chlorhydrique se recomposent très-vite, si l'on opère à la lumière du jour. M. Jacobi se borne à signaler ce fait qui n'a rien de surprenant, puisqu'il se réduit à l'action si connue des rayons solaires sur le mélange gazeux de chlore et d'hydrogène.

L'auteur a encore observé une diminution de volume dans l'air atmosphérique introduit dans le voltamètre ; il n'a pas examiné la composition de l'air restant, mais, comme il le fait observer avec raison, ce fait paraît d'autant plus étonnant que, d'après M. Furner, d'Édimbourg, le platine en éponge ou en lames n'exerce aucune influence sur l'air atmosphérique quand on l'a préalablement chauffé au rouge.

Dans le courant de recherches d'un autre genre, M. Poggendorff a eu occasion de confirmer les observations de M. Jacobi.

6. — De l'influence du milieu sur l'ignition voltaïque; par M. Grove (*L'Institut*, 1849, n° 801, p. 151).

Il a déjà été question d'expériences de ce genre, dans l'*Annuaire* de 1849, p. 20 ; dans ce premier mémoire, M. Grove se préoccupait plus exclusivement du refroidissement dans l'hydrogène et ses composés.

Dans ses nouvelles expériences, M. Grove a fait plonger les fils de platine dans différents liquides; la chaleur développée dans ce cas ne paraît pas dépendre de la chaleur spécifique et de la substance composant le milieu.

Il résulte encore de ses recherches que le pouvoir refroidissant de l'hydrogène est presque égal à celui de l'eau ; que, dans tous les cas, la chaleur produite dans l'hydrogène et ses composés est moindre que celle qui se développe dans les autres gaz , et lorsque les fils et leur atmosphère gazeuse sont plongés dans des quantités données d'eau , le liquide qui entoure les gaz hydrogénés est élevé à une température moindre que celui qui entoure les atmosphères ne renfermant pas d'hydrogène.

M. Grove a recherché la cause à laquelle il faudrait attribuer ces refroidissements. Il paraît qu'ils ne sont dus ni à la densité, ni à la chaleur spécifique , ni au pouvoir conducteur du gaz pour l'électricité, et qu'ils ne suivent pas la même loi que celle par laquelle les gaz s'échappent d'ouvertures très-petites.

En apparence ils dépendent de quelques caractères moléculaires des gaz, par lesquels l'échange des particules chaudes et froides se trouve facilité; on peut aussi admettre une action purement superficielle, la surface des gaz hydrogénés présentant un dégagement plus prompt de la chaleur, semblable à celui qui a été observé depuis longtemps par rapport aux constitutions moléculaires diffé-

rentes des corps solides, tels que le rayonnement ou l'absorption plus rapides de la chaleur, par les surfaces noires, que par les surfaces blanches.

Cependant, dans le cas présent, l'action épipolique dépend de la surface du milieu aériforme, et non pas des substances solides.

7. — Sur la chaleur spécifique et la chaleur latente de fusion du brôme et sur la chaleur spécifique du mercure solide; par M. Regnault (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 268).

Après avoir remarqué que la capacité calorifique du phosphore augmente continuellement avec la température, et sans qu'il y ait de saut brusque, dans cet accroissement, au moment de la fusion du corps, M. Regnault présente une observation analogue pour le mercure.

Ainsi entre + 10° et + 100°, la chaleur spécifique de ce métal

est de....................................	0,03332
et de — 40° à — 77°,75.....................	0,03192

Le plomb est encore dans le même cas :

Sa chaleur spécifique est de.........	0,03140	de + 10° à + 100°
Tandis qu'elle est de...............	0,03065	de — 77,75 à + 10°

Cette détermination a pris un intérêt tout particulier pour le brôme ; M. Andrews avait en effet reconnu (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 72) que la chaleur spécifique du brôme entre + 10° et + 50° est d'environ 0,107, nombre qui ne satisfait pas parfaitement à la loi des chaleurs spécifiques. Le produit 0,107 par le poids atomique du brôme 489,1 est 52,3, tandis que les autres corps, sauf ceux examinés par M. Regnault, ont fourni 42 pour plus grande valeur. M. Regnault a pensé avec raison que ce désaccord tenait à la dilatation extrême du brôme de + 10° à + 50°, température à laquelle il est au voisinage de son point d'ébullition.

Il a d'abord constaté que la chaleur spécifique du brôme liquide entre — 7°,3 et + 10° est environ de 0,106; et entre + 6° et + 14° de 0,108 environ.

Mais entre	—77°,75	et —9°,19	elle a été	0,08700
»	—77°,75	—20°,33		0,08200
»	—77°,75	—28°,50		0,08245
»	—77°,75	—22°,26		0,08581
		Moyenne..........		0,08432

Le produit de la chaleur spécifique 0,08432 par le poids atomique 489,1 est 41,2, nombre qui est en rapport avec celui des autres corps simples, et qui fait rentrer le brôme dans la loi commune.

8. — Note sur la chaleur spécifique du potassium; par M. V. Regnault (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 261).

M. Regnault, à qui l'on doit des travaux considérables sur la chaleur spécifique des corps et sur leurs équivalents chimiques, a prouvé que les anomalies constatées dans la loi de Dulong et Petit tenaient à des valeurs très-inexactes trouvées par ces physiciens parmi plusieurs de leurs chaleurs spécifiques, cette loi établissant que *les chaleurs spécifiques des corps simples sont en raison inverse de leurs poids atomiques*, n'a pas le degré de rigueur qu'on lui a supposé : elle n'est qu'approchée. Cela tient à ce que la capacité calorifique des corps, telle que nous la déterminons, renferme plusieurs autres éléments que l'on n'est pas encore parvenu à séparer, notamment la chaleur latente de dilatation et une portion de la chaleur latente de fusion que les corps absorbent successivement à mesure qu'ils se ramollissent, souvent longtemps avant la température que l'on regarde comme leur point de fusion. Toutefois, le soin apporté, dans ces dernières années, à la détermination des équivalents, a sensiblement diminué les écarts signalés dans les travaux de M. Regnault.

Cette précision des méthodes chimiques, jointe à la précision des procédés que la physique emploie, permet de conclure avec certitude que, dans quelques cas, *les chaleurs spécifiques conduisent à un nombre qui est la moitié de celui qui est admis par les chimistes.* Tel est l'argent métallique : son oxyde AgO formant les séries salines les plus régulières, doit s'écrire Ag^2O, si l'on se fonde sur la chaleur spécifique : il se rapproche ainsi des oxydules de cuivre Cu^2O et de mercure Hg^2O. L'oxydule d'argent découvert par M. Wœhler deviendrait par le même fait Ag^4O

M. Regnault étend la même remarque au potassium : il est parvenu à surmonter les difficultés qui s'opposaient à la connaissance

exacte de sa chaleur spécifique, en refroidissant ce métal dans l'acide carbonique solide, et en cherchant l'abaissement de température qu'il produit sur une certaine quantité d'huile de naphte renfermée dans un petit calorimètre. La même expérience répétée sur un poids connu de plomb permettait d'établir le rapport entre les chaleurs spécifiques du potassium et du plomb, considérés dans les mêmes circonstances de température. M. Regnault a obtenu de l'expérience les nombres 5,83, 5,77 et 5,40. Les deux premières valeurs sont trop grandes parce que le lingot de potassium entraînait un peu d'acide carbonique solide adhérent à sa surface.

Si l'on établit le rapport inverse de l'équivalent adopté par les chimistes, on a :

$$\frac{1294,5}{490,0}=2,64.$$

C'est-à-dire que le chiffre de la troisième expérience 5,40 est sensiblement le double de 2,64. Mais en diminuant de moitié l'équivalent du potassium, ce rapport devient :

$$\frac{1294,5}{245}=5,29.$$

M. Regnault a d'ailleurs prouvé par des expériences parallèles faites sur le phosphore et la glace, que la nouvelle méthode dont il a fait usage est susceptible d'une précision suffisante.

Dans un autre travail exécuté sur les chaleurs spécifiques des corps composés, M. Regnault avait déjà reconnu que si l'on admet que les sels de soude et de potasse renferment NaO et KO, leurs chaleurs spécifiques font exception à la loi ; mais que si l'on écrit la formule des oxydes alcalins Na^2O et K^2O, l'anomalie disparaît. M. Regnault invite les chimistes à adopter ce changement.

« On ne connaît, dit-il, aucun sel alcalin qui soit isomorphe avec un sel correspondant formé par RO (baryte, chaux, magnésie, etc.), et jamais les oxydes alcalins ne remplacent, en proportions indéterminées, un oxyde de la formule RO. Il est vrai que les minéralogistes admettent souvent ces remplacements qui facilitent l'établissement de leurs formules ; mais c'est une hypothèse gratuite qui a déjà été abandonnée pour plusieurs minéraux, lorsqu'on a connu

leur composition d'une manière plus précise. Enfin, d'après M. Mitscherlich, le sulfate d'argent présente la même forme cristalline que le sulfate de soude anhydre. »

M. Regnault se décide évidemment à subordonner la notation des équivalents aux données que fournissent les chaleurs spécifiques.

9. — Note sur les températures d'ébullition de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote sous la pression ordinaire de l'atmosphère, et sur les coefficients de dilatation, dans les basses températures, de l'air atmosphérique sous différentes pressions et de l'hydrogène; par M. V. Regnault (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXVI, p. 257).

La température que marque un thermomètre à air, lorsque son réservoir est enveloppé d'acide carbonique solide, qui s'évapore librement à l'air, a été déterminée à deux reprises.

La première expérience a donné —77°,92, la pression barométrique étant $767^{mm},3$.

Dans les autres déterminations faites avec l'acide carbonique liquéfié, le thermomètre à air était disposé de manière qu'on pût y introduire de l'air atmosphérique ou d'autres gaz, sous diverses pressions.

Dans l'acide carbonique solide, l'expérience n° 1 a donné —77°,75 et l'expérience n° 2 —78°,16; l'expérience n° 3, faite avec la pâte d'acide carbonique et d'éther, a fourni —78°,26.

On a admis que la dilatation de l'air atmosphérique entre 0° et —80° était la même qu'entre 0° et + 100°, c'est-à-dire 0,03665.

Dans la première expérience, on n'a fait les observations qu'un quart d'heure après le moment où le réservoir a été complétement enveloppé d'acide carbonique solide; on a voulu reconnaître jusqu'à quel point la température restait stationnaire, mais on a dû noter ainsi une température un peu trop élevée; cela tient à ce qu'il se forme bientôt autour du réservoir une petite enveloppe gazeuze, qui empêche le contact des parois avec l'acide carbonique solide: cellesci s'échauffent alors par la chaleur que leur amène la tige du thermomètre par conductibilité. Pour la deuxième détermination, on a tassé de nouveau l'acide carbonique; on en a ajouté une nouvelle quantité, et on a observé la température minimum: celle-ci doit être considérée comme la véritable; on voit qu'elle est un peu plus élevée que la température — 79° qui avait été obtenue, il y a plusieurs

années, par M. Pouillet. Enfin, la troisième détermination a été faite dans la pâte d'acide carbonique et d'éther. Elle a donné sensiblement le même nombre que l'expérience n° 2. Les plus grands effets frigorifiques de la pâte d'acide carbonique et d'éther ne doivent donc pas être attribués à un plus grand abaissement de la température, mais seulement à une meilleure conductibilité.

La détermination de la température d'ébullition du protoxyde d'azote a été faite à trois reprises successives, en recueillant chaque fois dans un tube plus de 30 centimètres cubes de liquide. M. Regnault s'est proposé dans ses expériences, non-seulement de déterminer la température d'ébullition du protoxyde d'azote, sous la pression ordinaire de l'atmosphère, mais encore de comparer à ces basses températures, la dilatabilité de l'air atmosphérique sous diverses pressions, et celle du gaz hydrogène. Les expériences ont pu être faites avec une grande précision, parce que la température d'ébullition du protoxyde d'azote est absolument constante ; et on a pu, pour chacune des déterminations, mesurer plusieurs fois les différences de niveau des colonnes mercurielles. Le protoxyde d'azote, à cause de cette température constante qu'il présente lorsqu'il s'évapore librement à l'air, rendra de grands services aux physiciens, et leur présente un nouveau point fixe, placé très-bas dans l'échelle thermométrique ; ce point varie, cependant, avec la pression barométrique sous laquelle l'évaporation a lieu, et il sera important de déterminer ces variations avec précision.

Dans la première détermination, le thermomètre à air était rempli d'air sous la pression de l'atmosphère environnante ; la température s'est abaissée à — 87°,904.

Dans la deuxième, le thermomètre est rempli d'air sous une forte pression ; la température descend à — 87°,904.

Enfin, dans la troisième, si le thermomètre renferme de l'hydrogène, l'abaissement est de 87°,47.

10. — Quelques faits relatifs à l'état sphéroïdal des corps ; épreuve du feu ; homme incombustible ; par M. Boutigny (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 54).

A la suite de détails historiques, qui montrent que les ouvriers de quelques usines connaissent le fait principal de la résistance de nos tissus à la fonte de fer incandescente, et que l'un d'eux n'hé-

sitait pas à porter son doigt dans le jet liquide de la fonte en fusion, M. Boutigny ajoute :

Voici les expériences que j'ai faites :

« J'ai divisé ou coupé avec ma main un jet de fonte de 5 à 6 centimètres de diamètre qui s'échappait par la percée, puis, tout aussitôt, j'ai plongé l'autre main dans une poche pleine de fonte incandescente, qui était vraiment effrayante à voir. Je frissonnais involontairement; mais l'une et l'autre main sont sorties victorieuses de l'épreuve, et aujourd'hui, si quelque chose m'étonne, c'est que de telles expériences ne soient pas tout à fait vulgaires.

« Assurément, on me demandera quelles précautions il faut prendre pour se préserver de l'action désorganisatrice de la matière incandescente. Je réponds : aucune, n'avoir pas peur, faire l'expérience avec confiance, passer sa main rapidement, mais pas trop cependant dans la fonte en pleine fusion.

« Autrement, si l'on faisait l'expérience avec crainte, qu'on opérât avec une trop grande vitesse, on pourrait vaincre la force répulsive qui existe dans les corps incandescents, établir ainsi le contact avec la peau, qui y resterait indubitablement dans un état facile à comprendre.

« Pour concevoir le danger qu'il y aurait à passer trop rapidement la main dans le métal en fusion, il suffit de se rappeler que la résistance est proportionnelle au carré de la vitesse, et dans un fluide compacte, comme le fer liquide, certainement cette résistance croît dans un rapport plus élevé.

« L'expérience réussit surtout quand on a la peau humide, et l'effroi involontaire que l'on éprouve en présence de ces masses de feu met presque toujours toute la surface du corps dans cet état de moiteur si nécessaire au succès. Mais en prenant quelques précautions, on devient véritablement invulnérable.

« Voici ce qui m'a le mieux réussi : je me frotte les mains avec du savon, de manière à leur donner une surface polie, puis, au moment de faire l'expérience, je plonge la main dans une solution froide de sel ammoniac saturée d'acide sulfureux, ou, tout simplement, dans de l'eau contenant du sel ammoniac, et, à son défaut, dans de l'eau fraîche.

« Une expérience vulgaire dans les verreries, et dont je dois la connaissance à M. Dumas, trouve naturellement sa place ici. Elle

consiste à couler dans un seau d'eau une masse de verre en fusion, et à la malaxer, quoique incandescente, avec les deux mains.

« Il y a dans cette expérience deux temps bien marqués : dans le premier, la masse de verre est isolée au milieu de l'eau ; dans le second, elle est recouverte d'une couche solide et transparente qui laisse voir la masse incandescente ; la durée du premier temps est très-courte, et c'est pendant le second seulement qu'on peut impunément pétrir le verre en fusion. Cette expérience, ajoutait M. Dumas, est connue de temps immémorial ; elle a été signalée par Bellani, qui a remarqué que la masse de verre ne produisait dans l'eau aucun sifflement ni signe d'ébullition, *la quale acqua rimane tranquilla come ponendovi un pezzo di ghiaccio.*

Plus loin, M. Boutigny ajoute :

« Je crois avoir établi, il y a déjà bien longtemps, que l'eau à l'état sphéroïdal, a la singulière propriété de réfléchir le calorique rayonnant, et que sa température n'atteint jamais celle de son ébullition, d'où il suit que le doigt ou la main étant humides ne peuvent s'élever jusqu'à la température de + 100 degrés, l'expérience n'ayant pas assez de durée pour permettre à l'humidité de s'évaporer entièrement.

« Pour me résumer sur ce point, je dirai : en passant la main dans un métal en fusion, elle s'isole, l'humidité qui la recouvre passe à l'état sphéroïdal, réfléchit le calorique rayonnant et ne s'échauffe pas assez pour bouillir ; voilà tout. J'avais donc raison de le dire en commençant, cette expérience, dangereuse en apparence, est presque insignifiante en réalité.

« Je l'ai répétée souvent avec du plomb, du bronze, etc., et toujours avec le même succès. »

11. — Fusion et volatilisation des corps réfractaires ; par M. Despretz (*Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences,* t. XXVIII, p. 755 ; t. XXIX, p. 48-545 et 709).

Dans une première série d'expériences, M. Despretz a fait agir concurremment les sources de chaleur les plus puissantes que l'on possède ; ainsi il a réuni l'action : 1° des piles de Bunsen ; 2° d'une lentille ovulaire de 90 centimètres de diamètre ; 3° du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

La pile seule a fait passer de la magnésie compacte à l'état pâteux ; mais en plaçant la magnésie au foyer de la lentille en même

temps que le courant électrique était établi (185 paires de Bunsen), elle a été immédiatement volatilisée en fumée blanche. Une baguette d'anthracite, mise à la place de la magnésie, a été ramollie.

Dans la seconde note, M. Despretz a signalé, comme résultat principal, la volatilisation du carbone sous l'influence seule d'une pile dans laquelle il avait rassemblé 496 éléments de Bunsen. Il a placé dans l'*œuf électrique* tantôt une baguette de charbon de sucre, tantôt le charbon des cornues à gaz, et, dans tous les cas, le ballon s'est couvert d'une poudre noire, sèche et cristallisée. A partir de ce moment, M. Despretz s'est décidé à opérer dans une atmosphère d'azote, et à augmenter la pression atmosphérique afin d'opérer la fusion du carbone.

Dans la troisième communication, M. Despretz fait connaître le résultat de ses essais relativement au bore, au titane, au tungstène, au palladium et au platine.

Nous extrayons les passages les plus importants de ce troisième mémoire :

« Le silicium que j'ai soumis à l'action du feu électrique s'est fondu avec facilité ; il s'est immédiatement rassemblé en un globule un peu vitreux à la surface. Dans quelques points la cassure de ce silicium réduit en globule est mate et peu différente de celle du charbon ; dans d'autres, c'est à peu près la cassure vitreuse de certains anthracites. Par le frottement avec la poudre d'émeri, cette surface peut acquérir le poli d'un verre noir très-foncé. La couleur du silicium en poudre n'a pas disparu complétement, on la retrouve encore sur une partie de la surface. Ce silicium ainsi fondu raye le verre. Il ne devait pas renfermer d'acide silicique. Il avait été traité un grand nombre de fois par l'acide fluorhydrique.

« Le bore fond à la première application de la chaleur en un globule assez légèrement vitreux à sa surface ; la cassure est grenue, noire, et ressemble beaucoup à celle du charbon. Il est plus fusible et plus volatil que le silicium.

« Le bore a plus de dureté.

« Ces expériences sur le silicium et le bore ont été faites dans l'azote.

« *Titane.* — Dans une première expérience sous le vide de la machine pneumatique, il s'est volatilisé en grande quantité, et déposé en partie sur la capsule de porcelaine fixée au-dessus du creuset,

sous la forme d'une pellicule d'un brun rougeâtre, ayant le reflet métallique. Il est resté une petite plaque d'un blanc jaunâtre dans le creuset de charbon de sucre dans lequel la poudre de titane avait été placée.

« Dans une autre expérience faite dans l'azote, la capsule de porcelaine s'est couverte d'une couche d'un beau bleu. Il est resté dans le creuset une plaque blanchâtre au-dessus de laquelle les parois du creuset étaient couvertes de petits globules, les uns jaune d'or, les autres irisés de diverses couleurs.

« Le dépôt bleu n'est probablement que de l'oxyde de titane existant déjà dans le second titane que nous avons traité, ou bien produit par une faible quantité d'air qui se serait introduite à notre insu sous la grande cloche où se faisait l'expérience.

« Les plaques et les globules étant taillés, font voir la vraie couleur du titane, qui est le jaune de l'or un peu pâle ; la cassure et la partie taillée non polie sont d'un jaune verdâtre. Il est probable que la couleur rouge attribuée au titane est le résultat d'une légère oxydation.

« Il est moins dur que le tungstène qui le raye, mais il est très-dur ; il raye le quartz, le zircon, et il est à peu près aussi dur que le corindon.

« *Tungstène.* — On fond ce métal comme le titane, le bore et le silicium, dans un creuset de charbon de sucre sous une cloche remplie d'azote. Il se condense sur la capsule de porcelaine, disposée comme nous l'avons déjà dit, en une couche mince bleuâtre. On trouve sur les parois du creuset de petites plaques d'un blanc grisâtre. Dans une autre expérience, le métal fond d'abord en un globule unique, puis il se répand dans les parois du creuset.

« Ce métal prend un beau poli ; sa cassure est celle de bel acier trempé, à peine granulée. Il est très-dur, il use les limes, il raye le quartz, les pierres précieuses et même le rubis naturel ou artificiel ; il s'agit ici des surfaces planes ; car la surface courbe et cristalline des globules d'alumine pure ou mêlée d'un peu d'oxyde de chrôme n'est pas entamée.

« M. Gaudin a bien voulu se charger de polir quelques corps durs que j'ai fondus. Il parvint à obtenir des facettes polies, même sur les rubis, au moyen de la poudre d'émeri et de la poudre d'alumine ; mais pour le tungstène, il a dû avoir recours à la poudre de diamant.

« Ne serait-il pas possible de mettre à profit, pour les arts, cette grande dureté du tungstène? Ne pourrait-on pas, par exemple, faire avec ce métal des burins pour tourner les pierres précieuses, des plumes pour couper le verre?

« Si l'on parvenait, sans affaiblir la dureté, à augmenter la solidité du tungstène, qui est à peu près celle de la fonte, par la présence d'une quantité de fer ou d'acier, que l'expérience peut seule indiquer, on aurait encore un produit propre à remplacer les pierres précieuses dans certains instruments de précision. On sait déjà, par un travail de M. le duc de Luynes, qu'une petite quantité de tungstène, unie à l'acier, produit un damas de belle qualité. Ce sont probablement des alliages à proportions inverses, qu'il faudrait obtenir.

« Dans ces expériences, j'employais six cents éléments de Bunsen réunis en six séries.

« La pile me paraît offrir un procédé commode pour fondre les métaux, sans y ajouter des substances étrangères. Il n'y a pas un seul métal qui résiste au feu électrique.

« J'ai fondu 80 grammes de palladium préparé par M. Philipps; le métal a été immédiatement réduit en un beau culot laminé. Ce culot a présenté une grande ductilité et une homogénéité parfaite. J'aurais fondu une quantité de palladium beaucoup plus grande, si j'en avais eu à ma disposition.

« Il me paraît aussi qu'on pourrait tirer parti de la pile pour fondre les rognures de platine. J'ai fondu en quelques minutes 250 grammes de rognures que m'avait confiées M. Demoutis. J'en aurais fondu peut-être le double ou le triple, si j'avais eu des creusets de charbon d'une plus grande capacité. J'espère pouvoir remplir cette condition sous peu de jours. Si l'on opère sur quelques grammes de métal on peut en volatiliser une quantité notable; j'en ai couvert des capsules de porcelaine de 1 décimètre de diamètre; mais une masse de plusieurs centaines de grammes ne s'échauffe pas assez pour diminuer sensiblement de poids dans un instant très-court.

« Je suis disposé à croire qu'il y a ici une nouvelle application de la pile aux arts industriels. On serait dispensé de redissoudre les rognures de platine, etc. On les obtiendrait immédiatement en culot. Je veux seulement aujourd'hui fixer l'attention de l'Académie sur le fait de la fusion du platine par la pile voltaïque, en quantité assez considérable pour donner lieu à une amélioration dans l'industrie

de ce métal. Je sens bien qu'il y a à faire la comparaison de ce platine fondu avec le platine obtenu par le procédé suivi en grand. »

Dans la quatrième partie de ses recherches, la plus considérable de toutes, M. Despretz se décida à n'user dans toutes ses expériences que de la pile de Bunsen, dont il accouple six cents éléments ; il obtient ainsi les plus hauts effets de température désirables. Après avoir décrit avec soin l'appareil qu'il emploie, M. Despretz donne des détails circonstanciés sur les expériences où il a décidément courbé, soudé et fondu le charbon. Nous regrettons que l'étendue du travail ne nous permette pas de reproduire en entier ces pages mémorables de l'histoire du carbone : nous nous bornons à extraire les conclusions :

« 1° Le charbon dans le vide se réduit manifestement en vapeurs à la température que cette substance acquiert par une pile de cinq à six cents éléments de Bunsen réunis en cinq ou six séries. Dans un gaz elle est plus lente mais elle s'accomplit également ;

« 2° Le charbon porté à la température que nous obtenons dans nos expériences peut être courbé, soudé et fondu ;

« 3° Un charbon quelconque devient d'autant moins dur qu'il est soumis pendant plus longtemps à une température élevée. En définitive il se transforme en graphite ;

« 4° Le graphite le plus pur se dissipe peu à peu par la chaleur comme le charbon ; la partie non volatilisée est toujours du graphite ;

« 5° Le diamant se change par la chaleur d'une pile suffisamment forte, en graphite comme toute espèce de charbon. Il donne, comme le charbon, naissance à de petits globules fondus, quand il est chauffé assez longtemps ;

« 6° Si l'on rapproche les résultats de nos expériences de la production du graphite dans les hauts fourneaux, de la forme hexaèdre du graphite naturel, forme incompatible avec l'octaèdre régulier, il nous semble qu'on est conduit à penser que le diamant n'est pas le produit d'une chaleur intense, sur les matières organiques ou charbonnées (1). »

(1) M. Brewster (*Proced. of the Geol. Soc. of London* n° 31, 1833) par l'examen de quelques diamants, dans l'intérieur desquels il se trouvait des cavités remplies de gaz, a été conduit à penser que le diamant avait une origine végétale, qu'il a été primitivement à l'état de mollesse, et qu'il s'est durci comme une gomme se durcit à nos yeux.

12. — Formes et états utriculaires dans les minéraux et les substances organiques; par M. Brame (*Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. XXIX, p. 657).

L'auteur a eu le premier l'idée de comparer le dépôt de la vapeur de soufre aux utricules des plantes. Nous avons déjà présenté (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 42) les principaux faits qu'on lui doit; aujourd'hui il fournit des détails nouveaux sur le soufre, le phosphore, le sélénium et le camphre, qu'il considère comme types propres à fournir une idée complète des phénomènes de cet ordre.

M. Brame lutte contre des difficultés d'exposition très-grandes, et à peu près insurmontables pour un résumé. En effet, il lui est impossible de faire comprendre les résultats de son observation sans des planches très-nombreuses : il annonce qu'il lui en a fallu trente-quatre pour établir la partie fondamentale du travail.

Pour se soustraire autant que possible à cet inconvénient, il a voulu (et c'est un tort à notre avis) se mettre préalablement en rapport avec le lecteur par une exhibition subite de la nomenclature spéciale dont il a fait usage (*syncristallie*, *épicristallie*, *encyclide*, etc.). Il s'expose ainsi à fatiguer d'avance l'attention au lieu de l'appeler.

M. Brame doit avoir entre les mains une foule de faits intéressants, de procédés ingénieux et délicats propres à initier les observateurs au genre de recherches qui lui est propre. C'est par cette publication qu'il devait débuter.

Quelques lignes détachées de cette partie du travail donneront idée de ce qu'il aurait pu communiquer :

« Les utricules des cinq corps (soufre, phosphore, sélénium, iode, camphre) ont été déposées, suivant leur nature, sur des porte-objets, de simples lames de verre, ou bien sur les parois de tubes de verre fermés à un bout ou entièrement scellés à la lampe. Du reste, on s'est assuré que sur divers métaux, le noir de fumée, etc., les utricules de soufre, par exemple, conservent leurs principaux caractères; il en est de même lorsque la condensation s'effectue, soit dans l'air, soit dans un gaz inerte, comme l'acide carbonique, l'azote, etc. Une fois obtenues, ces utricules ont été abandonnées à elles-mêmes dans l'air ou dans le vide, à la température ordinaire et dans un lieu tranquille, ou bien on les a modifiées artificiellement par des actions mécaniques, l'action de la chaleur, celle des dissol-

vants en petites quantités, celle de divers agents chimiques, etc. Dans un certain nombre de cas on peut distinguer les utricules et suivre leurs métamorphoses à l'œil nu; mais en général, pour les observer exactement, la loupe et le microscope sont nécessaires. »

Plus loin M. Brame ajoute :

« Pour mieux faire saisir les détails qui concernent l'étude de chaque corps, j'ai cru devoir diviser les utricules en utricules proprement dites, et en vésicules; les caractères distinctifs sont les suivants :

Vésicules. « La plupart des vésicules sont rapidement et complétement volatiles; cependant, avant de se volatiliser complétement, elles peuvent laisser sur le verre quelques débris de la substance membraniforme (tégument), ou bien encore quelques particules liquides. Elles ne cristallisent presque jamais directement, mais elles peuvent cristalliser en absorbant la vapeur produite par un certain nombre de vésicules voisines.

Utricules. « L'utricule est ordinairement fixe, du moins dans un tube fermé. Le plus souvent elle cristallise directement par une véritable évolution cristallogénique; tantôt elle se change en un seul cristal, tantôt dans un nombre plus ou moins grand de cristaux séparés, mais qui peuvent se souder par la suite. »

13. — Du passage de l'hydrogène à travers les corps solides; par M. Louyet (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 548).

M. Louyet s'est aperçu que lorsqu'on dirige un courant horizontal de ce gaz émanant d'un orifice capillaire sur une feuille de papier tenue verticalement et perpendiculairement au courant gazeux, le fluide passe à travers la feuille de papier sans s'y tamiser, comme on pourrait s'y attendre, mais conservant la forme de courant, si bien qu'on peut l'enflammer derrière la feuille, absolument comme si cette dernière n'existait pas. Une éponge de platine placée derrière le papier devient incandescente, et il faut remarquer que la pression sous laquelle se produit ce phénomène ne s'élève pas au delà de 10 à 12 centimètres d'eau.

M. Louyet a également constaté que le gaz hydrogène traversait de la même façon des feuilles d'or et d'argent battus, des feuilles d'étain à étamer, même doubles, et des membranes minces de gutta percha telles qu'on les obtient en évaporant une légère couche de solution de gutta percha dans le chloroforme.

Enfin l'auteur a observé que le même gaz ne traverse pas sensiblement les pellicules de verre que l'on peut obtenir en soufflant fortement une boule à l'extrémité d'un tube, quelque minces qu'elles puissent être.

14. — Mémoire sur l'absorption des substances salines par le charbon; par M. Esprit (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XVI, p. 192 et 264).

Ce travail est consacré à une revue des recherches publiées sur ce sujet intéressant et à une révision attentive des principales expériences. L'auteur y introduit plus de correction, mais l'absence de vues originales ou de faits essentiellement nouveaux nous engage à le signaler simplement comme utile à consulter.

15. — Sur le poids de l'atmosphère; par M. E. Schmid (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVIII, p. 275 et *Archiv der Pharmacie*, t. CXI, p. 23). Même sujet par M. Schroen et par M. Wackenroder (*Archiv der Pharmacie*, t. CX, p. 1, et 4 et t. CXI, p. 21 et 30).

Dans l'*Annuaire*, 1849, p. 40, nous avons donné les résultats du calcul de plusieurs physiciens qui ont cherché à déterminer le poids de l'atmosphère.

Parmi ces nombres se trouvaient ceux obtenus dans le temps par M. Schmid, et qui étaient de beaucoup inférieurs à ceux de M. Poggendorff et de M. Marchand.

D'après M. Schmid, le poids de l'air est de

5‴193911″000000′000000 kilogrammes.

Ce nombre est intermédiaire entre ceux trouvés par M. Wackenroder et par M. Schroen ; en effet, d'après le premier, l'air pèse 5‴157200″000000′000000 kilogrammes quand on tient compte des différentes causes d'erreur.

D'après M. Schroen ce nombre est

5‴105800″000000′000000 kilogrammes.

Appliqué aux nombres qui concernent les principes constituants de l'air atmosphérique et parmi lesquels M. Schmid ne compte que l'oxygène, l'azote et l'acide carbonique, le nombre trouvé par ce physicien se décompose dans les proportions ci-après :

Oxygène.............	1‴193405″000000′000000	kilogrammes.
Azote................	3‴996559″000000′000000	»
Acide carbonique......	3947″000000′000000	»
En tout......	5‴193911″000000′000000	

qui constituent le poids de l'air atmosphérique supposé sec.

16. — Sur la préparation de l'acide chloroxycarbonique; par M. Hofmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 139).

On peut préparer l'acide chloroxycarbonique rapidement, et sans le secours de la lumière solaire, en faisant passer rapidement de l'oxyde de carbone dans du pentachlorure d'antimoine; cependant il est assez difficile d'obtenir un produit exempt d'oxyde de carbone libre.

Cette réaction permet en même temps de constater la présence de l'oxyde de carbone dans un mélange gazeux, car l'odeur de l'acide chloroxycarbonique est tellement caractéristique qu'il est impossible de la méconnaître.

17. — Sources naturelles d'acide sulfurique; nouveau mode de préparation d'acide sulfurique; par M. Blondeau (*Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. XXIX, p. 405).

On sait que les eaux du Rio-Vinagre contiennent jusqu'à 2 millièmes et celles du Paramo de Ruiz jusqu'à 6 millièmes d'acide sulfurique libre. M. Blondeau signale de nouvelles sources naturelles de cet acide dans plusieurs points du terrain houiller de l'Aveyron. Il décrit la modification des roches autour des fentes d'où se dégagent en abondance de la vapeur d'eau et des fumées acides, et donne l'analyse d'efflorescences blanches, fortement acides et attirant l'humidité de l'air. Elles contenaient :

Sulfate d'alumine et de potasse.......	24,25
Sulfate d'alumine...................	53,31
Sulfate de magnésie................	3,47
Sulfate de manganèse...............	1,35
Sulfate de fer......................	10,29
Acide sulfurique libre..............	7,33

M. Blondeau a conclu de cette observation qu'il pouvait produire

de l'acide sulfurique en dirigeant à travers un tube chauffé, de l'acide sulfureux, de l'eau et de l'air ; il est en effet parvenu à donner ainsi naissance à des quantités notables d'acide sulfurique.

18. — Préparation de l'acide sulfurique cristallisé ; par M. Wackenroder — **Préparation de l'acide sulfurique pur par cristallisation** par M. Hayes (*Archiv der Pharmacie*, t. CVIII, p. 23 et 164).

En exposant à quelques degrés au-dessous de 0, de l'acide sulfurique rectifié au moyen du sulfate de potasse, il s'y forme ordinairement une certaine quantité de cristaux de

$$SO^3 + 2HO,$$

que M. Wackenroder a obtenus très-volumineux et à l'état de prismes rhomboïdaux avec les angles très-approximatifs de 105° et 75° à 22° de température extérieure. Les cristaux fondent au bout de 20 minutes et fournissent un liquide incolore de 1,784 de densité à 8° C.

Le degré de concentration de l'acide sulfurique exerce une grande influence sur la formation des cristaux. L'acide fondu, dont il vient d'être question, se solidifie déjà à 4° au-dessus de 0 ; un acide d'une densité de 1,7885 à 4°, laisse un résidu de SO^3,HO quand il est exposé à une température de 6° au-dessous de 0. C'est cet acide qui fournit les plus beaux cristaux.

Un acide qui renferme plus de 2 équivalents d'eau ne cristallise, à ce qu'il paraît, qu'à une température très-basse.

Le bihydrate d'acide sulfurique s'obtient facilement en masse cristalline, quand on évapore de l'acide sulfurique anglais avec un liquide à dessécher, sous une cloche et à une température située à quelques degrés au-dessus de zéro. L'opération réussit bien avec une dissolution de perchlorure de fer ; on débarrasse l'hydrate cristallisé de l'acide adhérent en plaçant les cristaux sur un entonnoir et à la température à laquelle ils se sont formés ; au bout d'une heure ils ont absorbé assez d'eau pour pouvoir être considérés comme suffisamment lavés.

C'est sur l'emploi de cet acide cristallisé que M. Hayes a basé un système de purification de l'acide sulfurique anglais. Quand l'acide a atteint une densité de 1,76, on l'additionne d'un peu de salpêtre

pour achever la destruction des matières organiques, ensuite on ajoute $\frac{1}{300}$ de sulfate d'ammoniaque pour se débarrasser de l'acide nitreux, et on évapore jusqu'à ce que l'acide ait acquis une densité de 1,78; à ce point, on ajoute un peu d'oxyde de plomb et on le verse dans de grands cylindres de plomb pour le laisser déposer; on le coule ensuite dans des capsules évasées qu'on expose à un grand froid afin de le faire cristalliser.

Quand la moitié environ de l'acide a cristallisé, on enlève les cristaux et on les lave avec un peu d'acide sulfurique pur; ils ne renferment que des traces d'impureté; on les chauffe dans un vase de platine jusqu'à ce qu'ils soient arrivés à la composition SO^3,HO.

L'acide s'obtient complétement pur quand on fait fondre les cristaux pour les faire cristalliser de nouveau.

19. — Note sur les combinaisons de l'acide sulfurique avec l'eau; par M. Bineau (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXVI, p. 123).

En examinant plusieurs acides du commerce, M. Bineau a reconnu qu'ils renferment 92,6, 92,5, 93,6, 92,6, 94,6 d'acide sulfurique monohydraté pour 100; en moyenne 93,1.

Une qualité spéciale d'acide fournie pour la fabrication du carmin et de l'indigo, contenait 97,5, 97,1 d'acide monohydraté pour 100.

L'auteur ajoute à ces indications un tableau dans lequel il met en regard le degré de l'aréomètre, la densité et la proportion pour 100 d'acide sulfurique monohydraté et d'acide anhydre. Il pense que cette table s'applique avec exactitude à l'acide du commerce, malgré les matières étrangères qu'il renferme.

DEGRÉ à l'aréomètre.	DENSITÉ.	LA TEMPÉRATURE ÉTANT 0°		LA TEMPÉRATURE ÉTANT 15°	
		Acide monohydraté pour 100.	Acide anhydre pour 100.	Acide monohydraté pour 100.	Acide anhydre pour 100.
	1,036°	5,1°	4,2°	5,4°	4,5°
10	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38	1,357	44,5	36,3	45,5	37,2
39	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55	1,615	68,9	66,2	70,0	57,1
56	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
65,5	1,830	89,1	71,2	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66	1,842	91,3	74,5	100,0	81,6
66,2	1,846	92,5	75,5	»	»
66,4	1,852	95,0	77,5	»	»
66,6	1,857	100,0	81,6	»	»

20. — Solubilité du tellure dans l'acide nitrique; par M. HARTUNG SCHWARZKOPF (*Archiv der Pharmacie*, t. CVIII, p. 150).

Dans tous les traités de chimie on dit que le tellure est soluble dans l'acide nitrique. D'après M. Hartung-Schwarzkopf, il n'en serait pas ainsi.

Il a pris du tellure amorphe, obtenu en réduisant l'acide tellurique par l'acide sulfureux, et il a mis ce tellure, ainsi réduit, en contact avec de l'acide nitrique concentré; il a vu que même en chauffant pendant longtemps, le tellure se conservait tout à fait intact.

L'auteur n'a pas expérimenté sur le tellure à surface métallique, obtenu en décomposant l'acide tellurique par le charbon ou l'huile.

21. — Préparation de l'acide phosphorique; par M. LEWIS THOMPSON (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. V, p. 382).

On décompose 5 parties d'os calcinés et réduits en poudre fine par 6 parties d'acide oxalique dissous dans 20 ou 30 parties d'eau froide.

22. — Sur les modifications isomériques de l'acide phosphorique; par M. H. ROSE (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVI, p. 1).

Dans ce mémoire, M. H. Rose fait connaître quelques nouveaux caractères des trois variétés de l'acide phosphorique, c'est-à-dire l'acide métaphosphorique, l'acide pyrophosphorique et l'acide phosphorique ordinaire. On sait que Berzélius désigne ces 3 variétés par *a*, *b* et *c*.

Acide métaphosphorique.

Les propriétés de cet acide forcent à en admettre trois variétés. L'une de ces variétés se trouve dans le métaphosphate de soude de Graham, que l'on obtient en faisant fondre du biphosphate de soude avec du phosphate sodico-ammonique (sel microcosmique). La masse fondue doit se refroidir rapidement.

La dissolution de ce sel est neutre; elle fournit avec les dissolutions neutres de beaucoup de sels métalliques et terreux des précipités, le plus souvent solubles dans un excès de sel de soude, et se prenant, par l'agitation, en masse huileuse.

Ce métaphosphate ne précipite pas les dissolutions étendues de blanc d'œuf, mais il se forme de suite un précipité abondant quand on ajoute de l'acide acétique.

Voici maintenant quelques caractères spéciaux de la dissolution de ce métaphosphate de soude.

Avec le *chlorure de barium* elle donne un abondant précipité blanc, entièrement soluble dans un excès de la dissolution. L'ammoniaque ne précipite pas cette dissolution. Le précipité de phosphate ne devient pas huileux, même après un long repos ou une ébullition prolongée.

La dissolution dans laquelle la précipitation s'est opérée est acide.

Il en est de même de la dissolution qui surnage le précipité obtenu quand on verse du *chlorure de calcium* dans le métaphosphate. Ce précipité se prend, même à froid, en masse térébenthineuse, quand on agite convenablement; la masse ne change pas par l'ébullition, mais elle se dissout quand on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique. Un excès de sel de soude redissout le précipité et l'ammoniaque ne trouble pas la dissolution.

Le *sulfate de magnésie* ne précipite pas même par l'ébullition. L'ammoniaque ne produit pas non plus de précipité si l'on a ajouté un grand excès de sel de soude; dans le cas contraire, l'ammoniaque produit un précipité soluble dans le chlorure d'ammonium.

Avec le *nitrate d'argent* il se forme un volumineux précipité soluble dans l'ammoniaque, dans l'acide nitrique et dans un excès de métaphosphate de soude. La dissolution qui surnage le précipité rougit le tournesol. Par l'agitation et à froid, le précipité ne devient pas huileux, mais par l'ébullition il se contracte et devient résineux. A chaud, il devient visqueux et durcit par le refroidissement.

Une dissolution de *nitrate de mercure*, contenant de l'acide libre, produit un précipité blanc, qui, par l'agitation, se prend en masse épaisse et huileuse.

Le *bichlorure de mercure* est sans action.

Le *nitrate de protoxyde de mercure* produit un précipité blanc, épais, soluble dans un excès de sel de soude. Il devient résineux par l'ébullition.

Le *sulfate de cuivre* est sans action. Mais le *bichlorure* de cuivre produit un précipité blanc, épais, soluble dans un excès de sel de soude ou de bichlorure de cuivre.

L'*acétate de plomb* produit un précipité épais, volumineux, soluble dans un excès de sel de soude, et qui devient un peu résineux par le repos.

Le *sulfate manganeux* produit un précipité blanc, qui devient huileux par l'agitation, et qui est soluble dans un excès de sel de soude. Le sulfhydrate d'ammoniaque forme du sulfure de manganèse avec cette dissolution.

Le *sulfate ferreux* ne précipite pas, même en ajoutant de l'ammoniaque. Il en est de même du *sulfate de zinc* et des *sulfates de cobalt et de nickel.* Mais les chlorures de nickel et de cobalt produisent, l'un un précipité verdâtre, l'autre un précipité rouge, qui se déposent en gouttes huileuses quand on agite. Ces précipités se dissolvent dans un excès du précipitant.

Le *nitrate de bismuth* est précipité même en présence d'un excès d'acide nitrique; le précipité devient un peu résineux par l'agitation; il est soluble dans le sel de soude.

L'acide du sel de soude possède quelques propriétés qui diffèrent un peu de celles de l'acide métaphosphorique obtenu par la combustion dans l'oxygène. Pour isoler l'acide on précipite la dissolution sodique par du nitrate d'argent; on laisse reposer pendant une nuit, puis on lave avec de l'eau froide, et après avoir délayé le précipité dans l'eau on le décompose par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb obtenu reste longtemps en suspension dans l'acide libre, et ne se sépare que difficilement par la filtration.

La dissolution aqueuse de l'acide ainsi préparé ne précipite le *chlorure de barium* qu'au bout de quelque temps; cependant l'*eau de baryte* le précipite même en présence d'un excès d'acide.

Le *chlorure de calcium* ne précipite pas. L'*eau de chaux* ne précipite que quand elle se trouve en excès.

Le *sulfate de magnésie* additionné de *chlorure d'ammonium* ne précipite que quand les dissolutions sont concentrées.

Le *nitrate d'argent* précipite en blanc; le précipité augmente quand on neutralise par l'ammoniaque.

Le *blanc d'œuf* est précipité immédiatement par cet acide.

L'acide métaphosphorique qui a été obtenu par la combustion du phosphore dans l'oxygène diffère un peu du précédent par sa réaction.

Ainsi, le *chlorure de barium* en est précipité immédiatement, et

le précipité ne se réduisant que dans un très-grand excès d'acide, l'ammoniaque est sans action sur une pareille dissolution.

L'*eau de baryte* précipite même en présence d'un excès d'acide.

Le *chlorure de calcium* ne produit qu'un trouble.

En général, les deux acides ne diffèrent que par leur action sur le chlorure de barium.

Le métaphosphate d'argent, huileux, a été analysé par M. Weber, qui lui assigne la formule $PhO^5,3AgO + HO$, déjà trouvée par Berzélius, qui a, toutefois, analysé un sel préparé avec l'acide obtenu par la combustion du phosphore.

De son côté, M. Fleitmann a analysé un sel d'argent, qu'il a obtenu en décomposant le sel de M. Graham par le nitrate d'argent, filtrant, lavant le précipité et l'exprimant. Les eaux de lavage n'étaient que peu acides. Le sel fondu possédait sensiblement la composition PhO^5,AgO.

On voit donc que le sel d'argent correspond au sel de soude de M. Graham, quand on le sépare immédiatement des eaux mères, mais que ce sel perd de son acide si on le laisse en contact avec la dissolution.

Une autre sous-modification de l'acide métaphosphorique se rencontre dans l'acide que MM. Fleitmann et Henneberg (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 91) obtiennent en faisant fondre le sel microcosmique; il diffère de ce dernier par beaucoup de caractères, et d'ailleurs il cristallise avec quatre équivalents d'eau.

La propriété la plus remarquable de cet acide, est de donner avec tous les oxydes des combinaisons solubles, et tous ces sels peuvent être obtenus cristallisés.

Son sel de soude ne précipite le blanc d'œuf que quand on ajoute de l'acide acétique.

La troisième variété d'acide métaphosphorique est celle qui a été examinée par M. Madrell (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 57). Avec les oxydes, cet acide forme ce qu'on appelait les biphosphates, insolubles dans l'eau et dans les acides.

Les métaphosphates insolubles sont solubles dans l'acide sulfurique concentré et chaud. D'après M. Fleitmann, on peut, quoique incomplétement, en isoler l'acide en décomposant par l'hydrogène sulfuré, le sel de cuivre en suspension dans l'eau, ou mieux encore, en décomposant par le sulfure de sodium. On obtient alors un sel

de soude qui ressemble à celui de M. Fleitmann, mais qui ne renferme que deux équivalents d'eau.

Les différentes modifications de l'acide métaphosphorique ont cela de commun, qu'elles possèdent toutes la même capacité de saturation ; de plus, toutes précipitent la dissolution aqueuse du blanc d'œuf, et leurs sels n'opèrent cette précipitation que quand on ajoute de l'acide acétique. L'acide pyrophosphorique ou l'acide ordinaire ne possèdent aucune de ces propriétés.

La propriété de précipiter la dissolution de chlorure de barium revient surtout à l'acide métaphosphorique obtenu par la combustion du phosphore.

Il y a longtemps déjà que M. H. Rose a analysé l'acide phosphorique fondu ; il a trouvé qu'il renferme un peu moins d'eau que n'en exige la formule $PhO^5 + HO$; si l'on chauffe fortement et pendant quelque temps cet acide, il devient

$$3PhO^5 + 5PhO^5, HO.$$

La formule PhO^5, HO vient d'être confirmée par M. Weber.

En dehors de ces trois modifications de l'acide métaphosphorique, il y en a, d'après M. Rose, encore plusieurs autres. Parmi ces dernières, il range l'acide anhydre qu'on obtient par combustion du phosphore dans l'air ou dans l'oxygène. Ses sels ne sont pas encore examinés ; M. Rose se borne à faire observer que cet acide n'absorbe pas l'ammoniaque et se comporte, par conséquent, d'une manière différente de l'acide sulfurique anhydre.

L'auteur propose de considérer les différentes variétés que nous venons de décrire, comme des corps copulés. La copule peut être de l'acide anhydre qui s'unit dans différentes proportions avec l'acide pyrophosphorique ou avec l'acide phosphorique ordinaire, d'où les différentes modifications de l'acide métaphosphorique ; cette copule possède, peut-être seule, la propriété de précipiter le blanc d'œuf, et communique cette propriété aux différentes variétés.

Nous reviendrons un peu plus bas sur ces variétés d'acide métaphosphorique à l'occasion d'un mémoire de M. Fleitmann.

Acide pyrophosphorique.

On connaît, au moins, deux variétés d'acide pyrophosphorique ; ainsi il existe deux espèces de pyrophosphate ; l'une est représentée

par le pyrophosphate de soude $PhO^5 + 2NaO$, qui se forme par la calcination du phosphate $PhO^5,2NaO,HO$; l'autre variété se forme de la même manière que les métaphosphates insolubles de M. Madrell, c'est-à-dire, en chauffant des sels avec un excès d'acide phosphorique, en évitant, toutefois, d'élever la température au point de former des métaphosphates.

Ainsi, en chauffant du nitrate de cuivre avec de l'acide phosphorique, il se forme un sel de cuivre analogue au métaphosphate de cuivre insoluble ; mais l'acide du premier s'isole facilement à l'aide de l'hydrogène sulfuré, et sa dissolution aqueuse possède toutes les propriétés de l'acide pyrophosphorique.

M. Graham attribue la différence de propriétés de l'acide pyrophosphorique et de l'acide phosphorique ordinaire, à la différence de capacité de saturation. M. H. Rose croit que cette propriété n'est pas une cause mais un effet ; il pense que la différence réside dans l'isomérie des deux acides, et il ne désespère pas de pouvoir chasser l'atome d'eau sans pour cela tranformer le sel en pyrophosphate.

Les expériences tentées dans ce but ont échoué complétement ; il a chauffé le phosphate à diverses températures et il a constamment obtenu un pyrophosphate.

Le pyrophosphate de soude précipite beaucoup de sels métalliques, et le précipité se redissout dans un excès de pyrophosphate. Stromeyer a, le premier, signalé cette tendance du pyrophosphate de soude à former des sels doubles, et les expériences de M. Persoz ne sont que la reproduction et la confirmation des faits avancés par Stromeyer.

Le pyrophosphate de soude en dissolution aqueuse se comporte ainsi qu'il suit, envers les différents sels.

Avec le *chlorure de barium* il produit un précipité insoluble dans un excès. Le précipité obtenu avec le *chlorure de calcium* se dissout dans le pyrophosphate de soude ; mais la liqueur se trouble par le repos.

Le précipité formé par le *sulfate de magnésie* est également soluble dans un excès de l'un et de l'autre sel ; mais la dissolution se trouble quand on la fait bouillir. La dissolution de pyrophosphate de magnésie dans le pyrophosphate de soude n'est pas précipitée par l'ammoniaque.

Avec le *nitrate d'argent* on obtient le précipité connu ; il n'est pas tout à fait insoluble dans un grand excès de pyrophosphate de

soude. La liqueur surnageante ne rougit le tournesol que quand on a employé un excès de pyrophosphate de soude.

Les *nitrates mercureux et mercurique* fournissent un précipité soluble dans un excès de sel de soude. Le *bichlorure* de mercure ne précipite qu'au bout de quelque temps ; le précipité est rouge. La chaleur hâte sa formation.

Avec le *sulfate de cuivre* il se forme un précipité bleuâtre soluble dans un excès des deux précipitants. Le sulfhydrate d'ammoniaque décompose immédiatement la dissolution.

Le précipité formé par l'*acétate de plomb* est blanc, gélatineux, soluble dans un excès de pyrophosphate, et précipitable par l'hydrogène sulfuré.

Celui que produit le *sulfate de manganèse* est également soluble dans le sel de soude ; l'ammoniaque et même le sulfhydrate d'ammoniaque sont sans action sur la dissolution.

Il en est autrement du précipité formé par le *sulfate ferreux*, qui, dissous dans le pyrophosphate de soude, est décomposé par le sulfure ammonique.

Contrairement aux assertions de M. Persoz (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 52), M. H. Rose établit que la dissolution du pyrophosphate ferrique dans le pyrophosphate de soude est précipité par le sulfure ammonique.

Avec le *sulfate de zinc* il se produit un précipité blanc soluble dans le pyrophosphate de soude et dans le sulfate de zinc. Le sulfure ammonique décompose la dissolution.

Le *sulfate de cadmium* se comporte comme le précédent.

Le *sulfate de nickel* donne lieu à un précipité verdâtre, soluble dans le sel de soude ; à l'ébullition, cette liqueur ne se trouble pas comme le fait celle obtenue avec le chlorure de nickel. Le sulfhydrate d'ammoniaque en précipite le nickel à l'état de sulfure.

Il se comporte de la même manière avec la dissolution formée par le pyrophosphate de cobalt et celui de soude.

L'*alun* fournit un précipité blanc, soluble dans le sel de soude et dans l'alun ; la dissolution n'est précipitée ni par l'ammoniaque ni par le sulfure ammonique.

Le *nitrate de bismuth* est précipité pour se redissoudre dans un excès de sel de soude ; la dissolution se trouble quand on la fait bouillir. Le sulfure ammonique la décompose.

Contrairement à ce que dit Berzélius, le *blanc d'œuf* n'est pas

précipité par le pyrophosphate de soude, même en présence d'un excès acide acétique, et il se distingue par là des différentes variétés de l'acide métaphosphorique.

On sait que l'acide pyrophosphorique se conserve très-bien en présence d'une base puissante; il se transforme rapidement en acide phosphorique ordinaire quand il se trouve en contact avec un acide énergique.

Acide phosphorique ordinaire.

C'est la modification qui se présente le plus souvent dans les recherches. Ses propriétés sont à peu près connues; cependant il en est une qui paraît avoir échappé jusqu'ici, c'est celle que possèdent beaucoup de phosphates d'être solubles dans le sel qui a servi à les former au moyen du phosphate de soude.

Ordinairement ces dissolutions se troublent sous l'influence de la chaleur, et le trouble disparaît par le refroidissement.

Le phosphate de soude ordinaire étant d'un usage si fréquent dans l'analyse, nous transcrirons ici les observations que M. Rose a faites sur ce sujet.

Avec le *chlorure de barium* ce phosphate produit un précipité intense, insoluble dans un excès de phosphate et de chlorure.

Le *chlorure de calcium* se comporte d'une manière analogue; cependant un excès de ce chlorure dissout quelques traces du précipité, ce dont on peut s'assurer à l'aide de quelques gouttes d'ammoniaque.

On connaît en général l'action du phosphate de soude sur le *sulfate de magnésie;* cependant voici quelques détails qui n'ont pas encore été signalés. Le précipité qui se forme par l'action réciproque des dissolutions de ces deux sels, est insoluble dans le pyrophosphate, mais soluble dans un excès de sulfate de magnésie. L'ammoniaque précipite cette dissolution; une partie de ce précipité n'est que de l'hydrate de magnésie que le sel ammoniac dissout sans peine.

La dissolution de phosphate de magnésie dans le sulfate, dépose, à l'ébullition, un abondant précipité qui disparaît par le refroidissement pour se reproduire quand on chauffe. Cependant, quand on renouvelle cette opération, le précipité finit par ne plus se redissoudre.

Le précipité formé par le *nitrate d'argent* est insoluble dans les deux sels qui ont présidé à sa formation.

Le *nitrate mercurique* donne un précipité blanc qui paraît soluble dans le nitrate. Nous disons qu'il paraît soluble parce qu'on peut admettre que cette solubilité a lieu à la faveur de l'excès d'acide de la dissolution.

Le précipité que produit le *nitrate mercureux* est insoluble dans un excès de nitrate.

Avec le *bichlorure de mercure* on n'observe une précipitation qu'après un repos prolongé.

Le *sulfate de cuivre* fournit un précipité bleu soluble dans un excès de sulfate. La dissolution se trouble à chaud, mais elle reprend sa limpidité par le refroidissement.

Il faut un grand excès de *sulfate de manganèse* pour redissoudre le précipité que ce sel forme avec le pyrophosphate de soude ; à chaud, la dissolution fournit un précipité qui disparaît par le refroidissement. Le précipité formé par le *sulfate ferreux* se comporte différemment, il est très-soluble dans une dissolution de ce sel ; ce qui se produit quand on fait bouillir ne disparaît pas entièrement par le refroidissement.

Une dissolution de *perchlorure de fer* donne un précipité très-soluble dans un excès de ce sel.

Il en est de même du précipité formé par le *sulfate de zinc ;* à l'ébullition il se produit un léger trouble qui disparaît par le refroidissement.

Le *sulfate de cadmium* se comporte comme celui de zinc. Il en est de même du *chlorure de nickel*, et du *sulfate de cobalt.*

L'*alun* fournit des résultats semblables à cela près que le précipité qu'il forme, quand on fait bouillir, ne disparaît qu'en partie, par le refroidissement.

Le précipité causé par le *nitrate de bismuth* ne se dissout plus dans un excès de ce sel.

Une dissolution de blanc d'œuf, étendue et filtrée, n'est pas troublée par le pyrophosphate de soude quand on ajoute de l'acide acétique.

L'acide phosphorique ordinaire en dissolution aqueuse se distingue des acides pyrophosphorique et métaphosphorique par son action sur la dissolution d'argent.

Une dissolution de chlorure de barium n'est troublée que légèrement par l'acide phosphorique ordinaire ; mais il se forme un préci-

pité dès qu'on ajoute de l'ammoniaque. L'*eau de baryte* produit un précipité, même alors que la liqueur est encore acide.

Le *carbonate de baryte* ne sépare pas complétement l'acide phosphorique.

Le *chlorure de calcium* n'est précipité que sous l'influence de l'ammoniaque. L'*eau de chaux* précipite même en présence d'un excès d'acide.

On sait que le blanc d'œuf étendu n'est pas précipité par l'acide phosphorique ordinaire.

M. H. Rose ajoute quelques détails sur le précieux réactif que MM. Svanberg et Struve (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 162) ont fait connaître et qui sert à constater la présence de traces d'acide phosphorique. M. H. Rose préfère employer l'acide nitrique plutôt que l'acide chlorhydrique pour redissoudre le précipité formé par le phosphate et le molybdate.

Le précipité jaune qui se produit dans cette circonstance est une variété d'acide molybdique soluble dans l'ammoniaque et dans un excès de phosphate.

Il faut remarquer que la réaction ne s'opère qu'avec l'acide phosphorique ordinaire; les autres variétés n'agissent que quand on les a transformées dans cet acide.

M. H. Rose a voulu baser une méthode de séparation de l'acide pyrophosphorique d'avec l'acide phosphorique ordinaire, sur la différence d'action que ces acides produisent avec le sulfate de magnésie et l'ammoniaque; mais il n'a pas réussi. L'ammoniaque ne précipite pas la dissolution de pyrophosphate de soude additionnée de sulfate de magnésie et de sel ammoniac, tandis qu'elle précipite le phosphate ordinaire; cependant, si l'on opère sur les deux sels réunis, on remarque que le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien a entraîné une grande quantité d'acide pyrophosphorique.

23. — Recherches sur les iodures de phosphore définis (*Communiqué*); par M. Corenwinder.

M. Corenwinder, de Lille, nous a communiqué les résultats qu'il a obtenus jusqu'à ce jour dans ses recherches sur les iodures de phosphore.

Ce chimiste est parvenu à préparer plusieurs combinaisons de l'iode et du phosphore, sous la forme de cristaux d'autant plus nets et réguliers, que la quantité d'iode est moins considérable. Parmi

ces combinaisons il en est deux auxquelles ses analyses lui permettent d'assigner les formules suivantes :

$$PhI^2$$
$$PhI^3$$

Le premier de ces composés est d'un beau rouge doré. Il cristallise en longs prismes droits, très-aplatis. Le second donne des cristaux plus fusibles que les premiers, d'un rouge plus foncé.

La préparation de ces produits est des plus faciles. Il suffit de faire dissoudre l'iode et le phosphore dans du sulfure de carbone, et de placer le mélange dans un peu de glace pilée ; on obtient bientôt de belles cristallisations parfaitement régulières.

L'iodure (PhI^2) est sans contredit le composé qui sera employé exclusivement à l'avenir pour préparer l'acide iodhydrique, Il suffit de le dessécher au bain-marie pour le dépouiller du peu de sulfure de carbone dont il reste imprégné, de l'humecter avec très-peu d'eau et de chauffer dans une petite cornue pour obtenir bientôt un dégagement très-régulier d'acide iodhydrique.

Dans le mémoire que l'auteur se propose de publier sur ces combinaisons, il décrira leurs différentes propriétés, leur point de fusion, etc. Il s'occupe en ce moment de vérifier, par l'analyse, la composition des iodures contenant plus de trois équivalents d'iode; ces corps, qui affectent une couleur grise ou noire, sont beaucoup plus fusibles que les premiers.

Quelques essais préliminaires lui permettent d'annoncer que, par le même procédé de préparation, il obtiendra des combinaisons cristallisées du soufre et du chlore avec le phosphore. Il se réserve ultérieurement de faire connaître ces composés définis.

24. — Sur le sulfite de perchlorure de phosphore; par M. Kremer (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXX, p. 297).

D'après M. H. Rose, on obtient une combinaison d'acide sulfureux et de perchlorure de phosphore en faisant réagir de l'acide sulfurique anhydre sur du protochlorure de phosphore, ce dernier s'oxydant aux dépens de l'acide sulfurique. Cette combinaison a été obtenue par M. Kremer, en faisant réagir directement l'acide sulfureux sur le perchlorure de phosphore; en effet, en traitant ce dernier par un courant d'acide sulfureux sec, ces deux corps se com-

binent avec dégagement de chaleur, et ils forment une liqueur verte qui perd, par la rectification, une partie de son acide sulfureux et qui fournit un liquide limpide, que l'auteur formule par :

$$Cl^3Ph,2SO^2.$$

Ce liquide attire l'eau avec une grande énergie, sa vapeur affecte vivement les organes de la vue et de la respiration ; il est plus réfringent que le sulfure de carbone et, comme ce dernier, il dissout l'iode en se colorant en rouge. A 14° centig., sa densité est de 1,667 ; son point de fusion est constant à 100° centig.

Mis en contact avec l'eau ce composé tombe au fond et se transforme en acide sulfureux, en acide chlorhydrique et en acide phosphorique. Il ne se forme pas d'acide sulfurique.

Le sulfite de perchlorure de phosphore dissout une forte proportion de perchlorure de phosphore qui s'en sépare, à la longue, en tables à base carrée ; tandis que d'après H. Davy, il cristallise en prismes quand on le fait refroidir après l'avoir fait fondre.

Cette combinaison est susceptible d'absorber encore un équivalent d'acide sulfureux qu'elle perd, du reste, facilement et à la température ordinaire.

Le composé qui se forme par cette fixation d'acide sulfureux est donc

$$Cl^3Ph+3SO^2$$

et il ne diffère du précédent que par une densité et un pouvoir réfringent moindres.

En faisant arriver de l'ammoniaque sur l'un de ces composés, on obtient les substances qui se forment lorsqu'on opère isolément sur les trois éléments constituants : du sel ammoniac, du bisulfite d'ammoniaque et une poudre blanche qui ne diffère en rien de celle qui se produit par l'action de l'ammoniaque sur le perchlorure de phosphore.

25. — Des composés binaires formés par les métalloïdes et en particulier de l'action du chloride phosphorique sur les acides sulfureux, sulfurique, phosphorique, chromique, etc.; par MM. Bloch et Persoz (*Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. XXVIII, p. 86 et 389).

En faisant réagir l'acide nitrique concentré sur le perchlorure de phosphore $PhCl^6$, dans un tube scellé, le phosphore s'oxyde, il se

forme de l'acide phosphorique et un composé chloronitreux qui rappelle ceux que M. Baudrimont a découverts dans l'eau régale.

L'acide nitreux donne, avec le perchlorure de phosphore, ou chloride phosphorique, comme le nomment les auteurs des résultats analogues.

Les acides nitrique et nitreux, quand ils sont en contact avec le chloride phosphoreux $PhCl^3$, donnent une réaction tellement vive, qu'elle est accompagnée d'une explosion forte.

Nous transcrivons, d'après les auteurs, le résumé de leurs expériences :

« Toujours dans le but de nous assurer si le chloride phosphorique pouvait réduire certains composés oxydés, nous le fîmes réagir sur plusieurs composés oxydés, notamment sur les acides sulfurique, sulfureux et phosphorique; mais ici, au lieu d'arriver à un double déplacement des éléments composés mis en présence, nous obtînmes la combinaison pure et simple de ces composés binaires. Ainsi, selon qu'on fait réagir indirectement le chloride phosphorique sur l'acide sulfurique, en faisant passer la vapeur de ce chloride sur le sulfate mercurique, convenablement chauffé dans un tube de verre, ou qu'on dirige directement ce même chloride sur de l'acide sulfurique anhydre, on obtient, dans le premier cas, un composé représenté par $PhCl^5,SO^3$ ou le chlorophosphate acisulfurique; dans le deuxième cas, un composé représenté par $PhCl^5,2SO^3$ ou le chlorophosphate biacisulfurique.

« Ces composés sont liquides à la température ordinaire, et susceptibles de se volatiliser à des degrés déterminés; traités par l'eau, ils se décomposent en acides sulfurique et phosphorique et en chloride hydrique. Nous nous occupons, en ce moment, de rechercher jusqu'à quel point ces nouveaux composés continuent d'exister lorsqu'on les engage dans des combinaisons d'un ordre plus élevé.

« En dirigeant du gaz sulfureux pur et sec à la partie inférieure de la panse d'une cornue, munie d'un récipient, et contenant du chloride phosphorique, ces deux corps ne tardent pas à disparaître en engendrant un liquide blanc, volatil, sans éprouver de décomposition et qui, convenablement purifié, peut être représenté par $PhCl^5,2SO^2$ chlorophosphate biacisulfureux. Ce composé, mis en contact avec l'eau, donne naissance d'abord aux corps qui naîtraient directement de l'action de ce véhicule sur le chloride phosphorique; c'est-à-dire à du chloride hydrique et à de l'acide phosphorique,

puis à de l'acide sulfureux. En effet, il réduit les manganates, les chromates, les iodates, et enfin ne précipite point par une solution acide de chlorure barytique; il donne lieu au contraire à un précipité abondant, quand on l'a préalablement traité par le chlore.

« Lorsqu'on fait passer le chloride phosphorique en vapeur sur une colonne d'acide phosphorique anhydre, il y a combinaison entre ces deux corps, formation d'un composé liquide incolore, possédant un point d'ébullition fixe, et qui se décompose par l'eau en chloride hydrique et en acide phosphorique.

« L'analyse que nous avons faite d'une partie de ce composé, altéré par une certaine quantité de chloride phosphorique, nous autorise à penser qu'il doit être représenté par : $Cl^5Ph + PhO^5$; ce serait le chlorophosphate aciphosphorique.

« Dans le travail qui nous occupe, nous avons déjà formé des combinaisons du même genre, en remplaçant le chloride phosphorique par d'autres chlorides, et les oxacides anhydres ci-dessus par d'autres composés oxydés et non oxydés, jouant le même rôle et également anhydres. Tout nous porte à croire qu'on parviendra à découvrir une multitude de combinaisons du second ordre formées par les composés binaires. Le composé cristallin obtenu par M. Kuhlmann en faisant réagir l'oxyde nitrique sur le chloride stannique, n'est probablement qu'un cas particulier des combinaisons que nous venons d'indiquer. »

Dans une seconde communication, les auteurs ajoutent :

« 1° Une combinaison de perchlorure de phosphore et d'acide tungstique : $PhCl^5,WO^3$. Ce composé liquide au-dessous de 0°, cristallise en lames dans un mélange de sel et de glace, et bout à + 95°.

« 2° Une combinaison de perchlorure de phosphore et d'acide arsénieux, liquide, incolore, incristallisable, bouillant à + 110°.

« 3° Un liquide bouillant à + 85° par l'action du perchlorure de phosphore sur le réalgar. »

26. — Note sur le protoxyde d'azote liquide et sur l'alcool; par M. Despretz (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 143).

Dans une expérience comparative, le protoxyde d'azote liquide a été jeté sur une capsule de platine à la température ordinaire, et sur la même capsule portée au rouge. Dans l'un et l'autre cas, il a pris l'état sphéroïdal, et s'est volatilisé lentement.

Le même protoxyde d'azote liquéfié, introduit dans une capsule d'argent, fut déposé sur une brique chaude ; la brique fut elle-même placée sous le récipient d'une machine pneumatique et, dès les premiers coups de piston, le liquide se couvrit d'une couche blanche, et se transforma en une masse légère, semblable à des flocons de neige.

M. Despretz est parvenu à rendre l'alcool très-visqueux et même dans un cas à renverser le tube qui contenait l'alcool, sans que celui-ci s'écoulât ; il avait combiné les effets du protoxyde d'azote liquéfié, de la pâte d'acide carbonique avec l'éther et du vide.

27. — Mémoire sur l'acide nitrique anhydre; par M. Deville (*Annales de Chimie et de Physique,* t. XXVIII, p. 241).

L'isolement de l'acide nitrique anhydre repose sur l'action qu'exerce le chlore sec sur le nitrate d'argent. La réaction initiale ne paraît se produire qu'à 95°, et il se fait en même temps un peu de produits nitreux ; mais dès que la formation d'acide anhydre est commencée, on peut abaisser la température à 50 ou 60, et continuer la décomposition du nitrate d'argent par le chlore.

L'auteur décrit avec soin l'appareil dont il fait usage ; forcé d'éviter les tubes de caoutchouc que l'acide nitrique anhydre attaque très-énergiquement, il soude entre elles toutes les pièces de verre qui composent l'appareil.

Le produit se concentre dans des tubes fortement refroidis (—21°) en gros cristaux qui sont des prismes à base rhombe ou qui dérivent de cette forme. Ils fondent de +29° à +30° et le liquide entre en ébullition à 50°. En même temps l'atmosphère se colore, ce qui est dû à une décomposition partielle.

Les cristaux sont baignés, au moment de leur production, d'un liquide acide, qu'il faut décanter avant de les conserver dans le tube effilé.

Ils se liquéfient spontanément dans les ampoules de verre qui les renferment, et finissent par les briser avec explosion.

L'eau se combine à l'acide avec production de chaleur et sans dégagement de gaz.

L'ammoniaque sèche paraît pouvoir se combiner sans décomposition, lorsque les deux corps se rencontrent peu à peu ; mais dans un contact brusque, il se fait des vapeurs nitreuses et du nitrate

d'ammoniaque. On analyse l'acide nitrique par le dosage de l'azote, en employant le cuivre métallique, ou bien encore en saturant la dissolution par de l'eau de baryte, en excès, dont on sature ensuite l'excédant par l'acide carbonique.

Tous ces résultats s'accordent avec la formule AzO^5.

28. — Sur le sulfure d'azote et sur les lépamides minérales par M. A. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 557).

Voici les conclusions du mémoire de M. Laurent :

1° Il n'y a pas de sulfure d'azote; le corps que M. Soubeiran a désigné sous ce nom est un mélange qui renferme de l'hydrogène et environ 10 pour 100 d'oxygène. En traitant ce mélange par le sulfure de carbone, on en extrait un corps jaune cristallisé qui renferme $SAzH^2$: c'est de l'hyposulfimide (1).

2° Le chlorure de soufre biammoniacal est un mélange de sel ammoniac et d'hyposulfimide.

3° Le chlorure de soufre ammoniacal est un mélange qui renferme du sel ammoniac et *probablement* une chloramide hyposulfureuse : cette chloramide *probable* aurait pour formule S^2Cl,AzH^2 (2). Ce mélange chauffé à 100° donne le chlorosulfure azotique de M. Soubeiran : S^3Az,SCl.

4° La matière brune $S^7Az^6H^{12}$ *ne peut avoir cette composition.*

5° Le sous-chlorure de soufre ammoniacal n'est donc *aussi probablement* qu'un mélange.

29. — Sur l'équivalent du chlore et du bore; par M. A. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 5).

Equivalent du chlore. — Deux matras d'essai, à large col, de la grosseur d'un œuf et d'un volume sensiblement égal sont équilibrés sur une balance dont l'un des plateaux porte :

(1) L'hyposulfimide dérive du chlorure de soufre SCl et de l'ammoniaque par l'équation suivante : $SCl + AzH^3 = S,AzH^2 + HCl$. — L'acide HCl se combinant à un excès de AzH^3, on peut encore la représenter par $S^3Az + 2AzH^3 =$ azoture de soufre biammoniacal ; elle se fait par une addition d'eau de $S^2O^2 + 3(AzH^3,HO)$.

M. Soubeiran avait décrit un composé analogue sous le nom d'azochlorure de soufre biammoniacal : $S^3Az,2AzH^3 + SCl$.

(2) Dérivant de $S^2Cl^2 + AzH^3 = S^2Cl,AzH^2 + HCl$.

1° Un poids de 5 ^{gram}, 38125 = à 3 × 1,350, ce qui peut représenter trois fois l'équivalent de l'argent.

2° Un autre poids de 1,33125 = à 3 × 44375, ce qui peut représenter trois fois l'équivalent du chlore, tel qu'il a été fixé par M. Maumené.

Le premier poids est d'abord remplacé par de l'argent pur ; puis dans les deux matras, l'un vide, l'autre renfermant de l'argent, on verse la même quantité d'acides nitrique et hydrochlorique, puis on place en même temps les deux matras sur le feu. L'évaporation terminée, on les présente ensemble à l'ouverture d'un moufle chauffé au rouge. Le chlorure étant fondu, on reporte les deux matras sur leurs plateaux respectifs, et l'on retire le second poids de 1,33125.

Dans trois expériences, la balance sensible au demi-milligramme est restée en équilibre.

M. Laurent en conclut que le nombre de M. Maumené, 443,75, représente exactement l'équivalent du chlore ; c'est justement l'équivalent de l'hydrogène, 12,50, multiplié par 35,5.

Ce mode d'expérience auquel l'auteur cherche à donner une forme originale, se réduit en définitive à déterminer le chlorure d'argent que fournit un poids d'argent connu.

M. Laurent arrive pour le bore à des résultats qui ne permettent pas de contrôler le nombre de Berzélius et se confondent sensiblement avec lui.

30. — Sur l'état chimique naturel de l'iode dans les plantes marines ; par M. Dorvault. — **Note sur l'iodométrie ;** par le même (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXVIII, p. 66 et 68). — **Monographie chimique, médicale et pharmaceutique ;** par le même (*Revue scientifique et industrielle,* t. XXXIII (1848), p. 231 ; t. XXXV (1849), p. 113 et 129).

M. Dorvault a eu l'idée de rassembler, dans une monographie, tous les faits relatifs à l'iode et à ses composés ; il a tout embrassé, partie chimique, médicale et pharmaceutique. C'était là une œuvre très-considérable dont nous approuvons la conception, mais dont l'exécution exigeait les connaissances les plus diverses et les plus profondes.

Dans tous les cas où M. Dorvault ne pouvait pas invoquer l'autorité d'une expérience personnelle, il devait se borner à transcrire ou à analyser fidèlement. De cette façon, il eût évité de tomber dans des critiques qu'il n'est pas de force à soutenir. C'est ainsi qu'en

faisant des objections à la méthode de dosage employée par M. Buttat pour apprécier la proportion d'iodure de potassium contenue dans le sel du commerce, M. Dorvault a montré qu'il n'avait pas étudié le travail, et même qu'il ne l'avait pas compris. Il en est de même de plusieurs points que nous ne signalerons pas; mais si les chimistes versés dans la pratique du laboratoire trouvent quelque insuffisance dans le travail, il n'en sera pas de même des médecins et des pharmaciens, qui seront reconnaissants de trouver là le répertoire le plus complet des préparations iodées. De ce point de vue l'ouvrage, on peut même dire, le livre de M. Dorvault, nous a paru irréprochable.

La *Revue scientifique* a été bien inspirée en insérant ce travail en entier.

31. — Note sur la préparation des gaz acides bromhydrique et iodhydrique; par M. Ch. Mène (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 478).

L'auteur conseille d'employer l'hypophosphite de chaux cristallisé, au lieu de l'acide hypophosphoreux dont se servait Darcet; il propose les proportions suivantes :

Eau...........................	1 partie
Iode ou brome..................	5 »
Hypophosphite cristallisé..........	4 »

Mais il ajoute que le sulfite de soude peut aussi remplacer trèsbien le sel précédent ; il indique le mélange suivant :

Eau...........................	1 partie
Iode ou brome..................	3 »
Sulfite de soude cristallisé.........	6 »

Le procédé dû à M. Corenwinder pour l'acide hydriodique s'étendra probablement à l'acide hydrobromique, et remplacera alors tous les procédés usités jusqu'ici, y compris celui de M. Mène.

32. — Recherches sur l'équivalent du fluor; par M. Louyet (*Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] série, t. XXV, p. 309).

Nous avons tenu nos lecteurs au courant des recherches de M. Louyet sur le fluor; dans l'annonce de ses premiers résultats

relatifs à l'équivalent de cet élément, il adoptait le nombre 290,81, qui n'est pas un multiple de l'hydrogène (Voir *Annuaire de Chimie*, 1847, p. 25). Dans le travail que nous indiquons aujourd'hui, M. Louyet fournit le détail de ses expériences, d'où il déduit un équivalent un peu différent du premier, 237,5.

Cette différence paraît tenir à la difficulté d'attaquer complétement le spath fluor par l'acide sulfurique.

Nous renvoyons d'ailleurs au mémoire de M. Louyet, qui renferme, en outre, plusieurs observations intéressantes sur les fluorures.

33. — Procédé pour dissoudre la silice ; par M. M. Siemens (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXXVI, p. 434).

Le dissolvant est la soude caustique, mais on fait intervenir la pression en même temps qu'on chauffe dans des chaudières de fonte. Il faut aussi que le liquide soit constamment agité, et au bout de huit à dix heures la silice est en grande partie dissoute. Quand on mélange cette dissolution avec de la silice en poudre ou avec du sable, on obtient des masses pierreuses assez dures pour faire feu au briquet.

Cette dissolution sert ainsi à sceller les pierres, que l'on dessèche d'abord en les chauffant à 50° environ.

34. — Faits concernant l'ozone; par M. Osann (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVII, p. 592; et t. LXXVIII, p. 98). — **Le peroxyde de plomb comparé avec l'ozone;** par M. Schoenbein (*Ibid.*, t. LXXVIII, p. 162).

Il résulte des deux mémoires de M. Osann qu'on obtient un précipité quand on fait passer de l'oxygène ozonisé dans du nitrate d'argent ammoniacal; ce précipité renferme 97,56 p. 100 d'argent métallique, il peut donc être considéré comme de l'argent réduit.

Nos lecteurs en savent, maintenant, tout autant que M. Osann qui ne paraît pas du tout convaincu de son opinion sur la nature de ce précipité, dans lequel il voudrait absolument voir un nouvel oxyde d'argent Ag^3O.

M. Schoenbein a déjà écrit plusieurs volumes pour prouver l'analogie qui existe entre l'ozone et le chlore, l'ozone et la vapeur nitreuse, l'ozone et l'eau oxygénée. Aujourd'hui, il consacre un volumineux mémoire pour établir une comparaison entre l'ozone et le peroxyde de plomb.

Pour le reste rien de nouveau ; nos lecteurs connaissent les propriétés du peroxyde de plomb, et M. Schoenbein a rappelé celles de l'ozone, si fréquemment et sous tant de formes, que nous croyons pouvoir nous dispenser de répéter ce qu'on trouvera à satiété dans nos différents *Annuaires*.

35. — Sur la quantité d'ammoniaque contenue dans l'air atmosphérique ; par M. Frésénius (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 208).

Tout ce qui se rattache à la composition de l'atmosphère offre un si haut degré d'intérêt, que nous reproduisons en entier l'article de M. Frésénius : contentons-nous de faire remarquer que cet habile analyste ne paraît pas avoir saisi ce qu'il y a de particulier dans les résultats de M. G. Kemp. En employant une dissolution de sublimé corrosif pour condenser l'ammoniaque de l'atmosphère, M. Kemp aura fixé, à son insu, les corpuscules organisés qui, selon toute probabilité, sont répandus dans l'air. Il a trouvé ainsi une quantité d'ammoniaque trente fois plus considérable que celle qui est constatée par M. Frésénius. En faisant un examen attentif du précipité formé par la solution de bichlorure de mercure, et en ne se bornant pas seulement à le peser, M. Kemp aurait pu découvrir des faits extrêmement curieux.

« On sait que les physiologistes attribuent à l'ammoniaque contenue dans l'atmosphère un rôle important dans la nutrition des plantes. Il est, par conséquent, du plus haut intérêt de poser et de résoudre, au point de vue de l'analyse, la question relative aux proportions d'ammoniaque contenue dans l'air atmosphérique ; il est évident que l'ammoniaque doit être un élément essentiellement variable de l'atmosphère, et dépendant des influences les plus variées. Néanmoins on conçoit qu'il soit possible de trouver, même pour cet élément variable, une moyenne qui puisse servir de base aux calculs que nécessite une donnée de cette nature.

« La plupart des expériences qui ont été faites sur l'ammoniaque atmosphérique sont purement qualitatives, c'est-à-dire qu'elles se bornent à constater réellement la présence de l'ammoniaque dans l'air. Je citerai à ce sujet les déterminations de Scheele, de Saussure, de Collard, de Martigny, de M. Faraday, de Zimmermann, de Brandes, de M. Chevallier et de M. Liebig. On connaît cependant deux essais d'analyse quantitative qui ont été entrepris sur ce sujet, et

publiés par MM. A. Graeger et G. Kemp. M. A. Graeger, pharmacien à Mulhouse, a fait passer, pendant les quelques journées pluvieuses (les 14, 15, 16 et 17 mai 1845), 36 pieds cubes $=$ 1,112 mètre cube d'air à 744^{mm},97 et à 10°,5 centigrades, à travers un appareil renfermant de l'acide chlorhydrique; il a déterminé la quantité de sel ammoniac formé, en évaporant la liqueur acide au bain-marie, après y avoir ajouté du chlorure de platine, et a repris le résidu par de l'alcool éthéré. Le chlorure de platine ammoniacal recueilli pesait 0,006 et correspondait par conséquent à 0^{gr},0007 d'ammoniaque (AzH^3). Mais 1$^{m.c}$,112 d'air réduit à 0 degré et à 760^{mm} $=$ 1$^{m.c}$,06, pèse 1377 grammes, et par conséquent 1 000 000 de parties d'air renferment 0,508 d'oxyde d'ammonium $=$ 0,323 d'ammoniaque (AzH^3) $=$ 0,938 AzH^4O,CO^2.

« Déjà, dans le compte rendu annuel des Annales de chimie et de pharmacie, t. III, p. 209, on trouve une critique des expériences de M. Graeger, auquel on peut objecter, avec raison, de ne pas avoir tenu compte de l'ammoniaque que les réactifs eux-mêmes pouvaient contenir.

« M. G. Kemp a déterminé la quantité d'ammoniaque contenue dans l'air pris à 300 pieds au-dessus de la mer d'Irlande, en faisant passer cet air à l'aide d'un aspirateur, à travers une dissolution de sublimé corrosif. L'expérience terminée, il a fait bouillir la dissolution de sublimé, et a recueilli le précipité blanc obtenu. Le poids de ce précipité ainsi modifié par l'ébullition, et auquel M. Kemp attribue la composition $HgCl + 2HgO + HgAzH^2$, lui a permis de calculer la quantité d'ammoniaque qui avait été condensée. Sans vouloir entreprendre ici une critique de cette nouvelle méthode de doser l'ammoniaque, je me contenterai de citer les résultats numériques obtenus par M. Kemp. Ce chimiste annonce que 24 840 pouces d'air recueillis le dernier juin et le 1er juillet, lui ont fourni 1^{milligr},8 d'ammoniaque. Or, on sait que 1 pouce cube anglais $=$ 16^{cc},38 ; par conséquent 24 840 pouces cubes $=$ 406 879 centimètres cubes; et si l'on admet que l'air, au moment de l'expérience, ait été à 18 degrés et à 745 millimètres de pression, les 406 879 centimètres cubes se réduisent à 376 274 centimètres cubes, et pèsent 489^{gr},156. D'après cela, 1 000 000 parties d'air renferment en poids 3,68 d'ammoniaque $=$ 5,81 d'oxyde d'ammonium $=$ 10,37 NH^4O,CO^2.

« Il résulte de ces données numériques que M. Kemp a trouvé,

pour la quantité d'ammoniaque contenue dans l'air, un chiffre onze fois plus considérable que M. Graeger, qui, de son côté, paraît avoir obtenu des résultats déjà trop élevés pour avoir négligé de tenir compte de l'ammoniaque des réactifs.

« Les détails dans lesquels je viens d'entrer prouvent que la question est loin d'être résolue. Pour dissiper l'incertitude qui règne encore à cet égard, je me suis proposé de déterminer des moyennes correspondant aux diverses saisons, et se rapportant à l'air pris le jour et à l'air recueilli la nuit ; à cet effet, je me suis fait construire deux aspirateurs d'égale capacité, pouvant contenir chacun 10 000 centimètres cube. Chacun d'eux est muni d'un tube à entonnoir, qui plonge jusqu'au fond d'un robinet de déversement et de deux robinets placés à la partie supérieure. Les deux gazomètres sont toujours disposés de sorte que l'eau qui s'écoule du premier tombe dans le second, à l'aide d'un siphon. Chaque soir et chaque matin, le siphon est adapté au gazomètre rempli d'eau. Au-dessus de chaque gazomètre est fixé à demeure un petit appareil condenseur formé par deux petits ballons joints entre eux par des tubes convenablement recourbés, et remplis d'acide chlorhydrique très-étendu.

« Ainsi l'air du jour traversait toujours un des appareils condenseurs, tandis que l'air de la nuit passait constamment à travers l'autre. La quantité d'eau qui s'était écoulée pouvait être appréciée à l'aide d'un tube communiquant et gradué. L'air a été aspiré par un long tube qui traversait une ouverture pratiquée au toit de ma maison, qui est située sur une hauteur, à l'extrémité de la ville de Wiesbaden. Ce tube dépassait le toit de quelques pieds, et était protégé à son extrémité de telle manière que la pluie ne pût jamais y pénétrer. Entre le tube aspirateur et le gazomètre, se trouvait un autre tube rempli de coton.

« J'ai interrompu les expériences après que l'appareil eut fonctionné pendant quarante jours, aux mois d'août et de septembre 1848.

« De ces quarante journées, dix-sept ont été belles; pendant treize jours le ciel a été couvert, et pendant les dix autres, il a fait un temps pluvieux. Quatorze nuits sur quarante ont été sereines, dix-huit ont été sombres, et il a plu pendant huit nuits. La quantité d'air diurne qui a passé à travers l'appareil s'est élevée, au mois d'août, à 218 650 centimètres cubes; au mois de septembre à 126 600 centimètres cubes. en tout, à 345 250 centimètres cubes. La quantité d'air nocturne s'est élevée, au mois d'août, à 217 050

centimètres cubes, au mois de septembre, à 127 200 centimètres cubes ; en tout à 345 250 centimètres cubes.

« L'acide chlorhydrique employé était formé de 1 partie d'acide pur d'une densité de 1,12 et de 20 parties d'eau. On avait préparé cette solution en grand, et on avait eu soin de la conserver dans des flacons bien bouchés. Chaque petit matras renfermait 50 grammes de cet acide étendu, de sorte que chaque appareil condenseur en contenait 100 grammes.

« L'expérience terminée, chaque portion d'acide chlorhydrique a été mélangée dans une capsule de porcelaine avec 4 grammes d'une solution étendue de chlorure de platine. Pour rincer chaque appareil, on a employé 96 grammes d'eau distillée qui furent ajoutés au liquide acide. Le contenu des capsules a été évaporé, avec précaution, au bain-marie, dans une chambre spécialement affectée à cette expérience ; le résidu a été épuisé par un mélange de 2 volumes d'alcool concentré et de 1 volume d'éther, et le chlorure de platine ammoniacal, qui est resté à l'état insoluble, a été recueilli sur de petits filtres de papier de Suède, séchés à 100 degrés, et dont le poids avait été déterminé à plusieurs reprises avec beaucoup de soin; le précipité a été lavé avec de l'alcool éthéré, dont on a employé 26 grammes en tout. En même temps, on a mélangé 100 grammes de l'acide étendu, qui avait servi à l'expérience, avec 4 grammes de chlorure de platine et 96 grammes d'eau distillée ; on a évaporé ce mélange, et on a traité le résidu par 26 grammes d'alcool éthéré. Il est resté une trace de chlorure de platine ammoniacal qui a été recueilli comme il a été dit précédemment.

« En pesant, à plusieurs reprises, les filtres séchés à 100 degrés et renfermés dans des creusets de platine, j'ai reconnu qu'il était impossible de déterminer leur poids à $\frac{1}{10}$ de milligramme près, à cause des variations de l'état hygroscopique de l'air et de la température. J'ai donc pris le parti de les incinérer isolément dans un creuset de platine, et de déterminer le poids des cendres et du platine restant. Chaque pesée a été répétée après que le creuset eut été calciné une seconde fois. Le résidu de platine était d'ailleurs parfaitement exempt de chlorure de potassium, ce qui indiquait l'absence, dans le précipité ammoniacal, de chlorure double de potassium et de platine. J'ajoute que $0^{gr},2\,487$ de papier à filtre séché à 100 degrés, ont laissé $0^{gr},0\,011$ de cendres.

« Voici les résultats que j'ai obtenus :

a. L'acide chlorhydrique, le chlorure de platine et l'eau seule ont fourni platine et cendres.	0,00270
Le filtre pesait 0,2004 et devait laisser cendres.	0,00088
Reste : platine.	0,00182
b. L'air diurne a donné : platine et cendres.	0,00270
Le filtre pesait 0,1451 et a dû laisser : cendres.	0,00064
Reste : platine.	0,00206
c. L'air nocturne a fourni : platine et cendres.	0,00290
Le filtre pesait 0,1532 et a dû laisser : cendres.	0,00067
Reste platine.	0,00223

Si l'on retranche la quantité de platine obtenue en *a* des quantités obtenues en *b* et en *c*, on obtient :

Pour *b*. . . . . 0,00206 — 0,00182 = 0^{gr},00024
Pour *c*. . . . . 0,00233 — 0,00182 = 0^{gr},00041

mais 0^{gr},00024 de platine correspond à 0,000063 d'ammonium et 0,00041 de platine correspond à 0,000 108 d'oxyde d'ammonium.

« Le volume d'air qui avait renfermé la première quantité d'ammoniaque était de 345 250 centimètres cubes. Comme on peut admettre qu'en moyenne cet air était à 18 degrés et sous la pression de 745 millimètres, il devait occuper, à 0 degré et à 760 millimètres, un volume égal à 317 500 centimètres cubes, pesant 412^{gr},464. D'après cela 1 000 000 parties d'air diurne renfermaient 0,153 d'oxyde d'ammonium, correspondant à 0,098 d'ammoniaque et à 0,283 parties de carbonate d'ammoniaque. 334 250 centimètres cubes d'air nocturne, à la température et à la pression normale, se réduisent à 323 291 centimètres cubes, pesant 420^{gr},278. D'après cela 1 000 000 parties d'air nocturne renferment 0,257 d'oxyde d'ammonium, correspondant à 0,169 d'ammoniaque et à 0,474 de carbonate d'ammoniaque.

« J'ai réuni, dans le tableau suivant, les résultats de mes expériences, mis en regard avec ceux de MM. Graeger et Kemp :

1 000 000 PARTIES D'AIR RENFERMENT :

	AMMONIAQUE.	OXYDE d'ammonium.	CARBONATE d'ammoniaque.
Graeger	0,333	0,508	0,938
Kemp	3,880	5,610	10,370
Fresenius { air diurne	0,098	0,153	0,283
Fresenius { air nocturne	0,169	0,257	0,474
Fresenius, en moyenne	0,133	0,205	0,379

Les quantités d'ammoniaque trouvées dans l'air sont donc entre elles dans les rapports suivants :

FRÉSÉNIUS.						
Air diurne.		Nocturne.		Graeger.		Kemp.
1	:	1,7	:	3,4	:	37,5

« Certes, il est loin de ma pensée d'attribuer à mes expériences une grande valeur, quoique j'aie apporté le plus grand soin dans toutes mes opérations, et que j'aie eu à ma disposition une excellente balance. Je ne me dissimule pas que les quantités de platine que j'ai trouvées étaient trop petites. Toutefois, je crois pouvoir, dès à présent, tirer de mes expériences les conclusions suivantes :

« 1° Les déterminations faites jusqu'à présent sur la quantité d'ammoniaque contenue dans l'air ont donné des résultats trop élevés ; car les différences entre les analyses sont si grandes, qu'il est impossible de les attribuer à un changement de composition de l'air, à moins que ce changement ne soit produit d'une manière accidentelle et purement locale. J'ajouterai que, pour mon compte, je ne me suis certainement pas trompé dans les pesées de plus de $0^{gr},00005$.

« 2° Pour déterminer avec exactitude la quantité d'ammoniaque contenue dans l'atmosphère, il faut soumettre à l'expérience des quantités d'air bien plus grandes qu'on ne l'a fait jusqu'à présent. Il convient d'opérer au moins sur 12 000 à 15 000 litres, pour que l'on puisse recueillir au moins 10 milligrammes de platine.

« 3° En attendant, et jusqu'à ce qu'on ait exécuté des recherches

sur une grande échelle, mes expériences peuvent servir comme données approximatives.

« S'il est vrai que l'air nocturne est plus riche en ammoniaque que l'air diurne, on peut expliquer ce fait par les phénomènes qu'offre la nutrition des plantes, et par cette circonstance, que l'ammoniaque qui s'accumule dans l'air pendant le jour et pendant la nuit, est dissous et précipité par la rosée au lever du soleil.

« Si l'on admet, avec M. Marchand, que l'atmosphère pèse 5 263 623 000 000 000 000 de kilogrmmes (1), et qu'on suppose que sa composition est partout identique, il résulterait, de mes expériences, que l'air contient 4 079 042 kilogrammes d'ammoniaque.

36. — Recherches sur l'acide carbonique de l'atmosphère; par MM. Schlagintweit (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVI, p. 442).

La densité de l'acide carbonique, plus considérable que celle de l'air, avait fait penser, autrefois, que cet acide s'accumulerait surtout dans les couches inférieures de l'atmosphère. Aussi fut-on bien étonné le jour où M. Horace de Saussure annonçait que l'air du Mont-Blanc troublait l'eau de chaux.

En 1830, M. Théodore de Saussure publia sur ce sujet une série d'observations très-importantes; il en résulta, entre autres, que l'acide carbonique de l'atmosphère augmente avec l'élévation absolue. M. de Saussure attribua ce phénomène à l'influence de la végétation.

MM. Schlagintweit se proposèrent de répéter ces expériences si importantes pour la physiologie végétale. Ils les ont faites à une hauteur de 2 500 mètres, dans les Alpes occidentales.

Voici la méthode qu'ils ont suivie :

L'acide carbonique fut déterminé par la pesée. Pour cela ils se servirent d'un flacon jaugé, rempli d'eau qui s'écoulait à l'aide d'un siphon. L'air qui y entrait était préalablement dépouillé de son eau et de son acide carbonique, et comme on connaissait la capacité du flacon, on pouvait aisément déterminer la quantité d'air employée.

Pour priver l'air de son eau et de son acide carbonique on fixa à l'aspirateur cinq tubes dans l'ordre suivant. Un tube à chlorure de calcium, 3 tubes à potasse et puis un second tube à chlorure de calcium. Le premier tube, le plus éloigné du flacon, servait à des-

(1) Voir plus haut, page 23, et *Annuaire de Chimie*, 1849, page 40.

sécher l'air, la potasse fixait l'acide carbonique, enfin le cinquième tube, qui renfermait du chlorure de calcium, y était mis par pure précaution. Il était destiné à protéger la potasse contre l'humidité du flacon.

La portion non étirée du tube à potasse avait un centimètre de diamètre sur 9 à 10 centimètres de long; ces tubes contenaient 5 à 7 grammes de potasse. Les tubes à chlorure de calcium étaient beaucoup plus volumineux.

Les différentes parties de cet appareil étaient jointes à l'aide de tubes en caoutchouc, ce qui nécessitait des réparations incessantes. Cette circonstance, jointe à la nécessité de remplir fréquemment le flacon, a exigé 3 heures par expérience.

On voit que le principe qui a servi à la construction de cet appareil est le même qui a trouvé, de nos jours, des applications multipliées dans la chimie analytique.

Dans les recherches plus anciennes, on absorbait l'acide carbonique par des liquides tels que l'ammoniaque caustique, l'eau de chaux et autres; de la diminution de volume que l'air a éprouvée on déduisait ensuite l'acide carbonique.

Plus tard on se servit d'appareils qui permirent de doser l'acide carbonique à l'aide de la balance. Avec l'*anthrakomètre* de Saussure, on pesait l'acide carbonique à l'état de carbonate de baryte. Cet appareil a rempli les conditions d'exactitude, mais il était volumineux et très-incommode. Avant de s'en servir, on était obligé de le disposer une année avant et l'air à analyser devait séjourner pendant deux mois avec l'eau de baryte.

Voici quelques-uns des résultats principaux obtenus par M. de Saussure; nous les donnons ici puisque ce sont eux qui ont inspiré les recherches de MM. Schlagintweit.

Dans l'air de sa campagne, à Chambeisy, le savant génevois a trouvé en moyenne 4,60 d'acide carbonique pour 10 000 volumes d'air. Les variations étaient produites par l'humidité du sol; elles dépendaient aussi de l'élévation; la première influence amenait une diminution d'acide carbonique; dans le second cas, au contraire, il y avait toujours augmentation.

Une circonstance qui contribuait encore à augmenter l'acide carbonique provenait des vents qui venaient des nuages plus élevés.

Quant à la diminution qu'on a constatée dans l'acide carbonique quand l'air touchait des surfaces humides, cette observation a été

confirmée par des expériences faites comparativement à Chambeisy et sur le lac de Genève.

En faisant des dosages dans un seul et même endroit, M. de Saussure a toujours observé des variations considérables qui le forçaient à faire des expériences comparatives. Les deux chimistes allemands n'ont pu pousser l'exactitude jusqu'à ce point; on conçoit que placés à 2 500 ou 3 000 mètres au-dessus du niveau de la mer, ils ont dû avoir bien d'autres difficultés à vaincre, difficultés provenant, soit du sol, soit du manque d'aides suffisamment intelligents ou habiles.

Ils disposèrent donc une expérience toutes les fois qu'ils pouvaient admettre une conformité suffisante dans les différentes conditions météorologiques. Ainsi ils se sont toujours arrangés de manière à opérer entre 2 et 4 heures de l'après midi.

Les expériences qui leur paraissent avoir été le mieux favorisées par le temps sont celles qui ont été faites au sommet du Rachern, celle faite sur la Johannishutte, sur le glacier dit le Pasterzengletscher et enfin celle qui a été faite à Heiligenblut.

On a fait six expériences sur cinq points différents que nous rangerons dans l'ordre de l'altitude de ces lieux.

1. *Lienz.* Petite ville située sur le confluent de l'Isel et de la Drau, dans la vallée plane dite le *Pusterthal*, sur la frontière orientale du Tyrol. Hauteur = 751,8 mètres.

L'appareil fut placé dans la plaine. L'extrémité libre des petits tubes était située à 1 mètre du sol. On était au 18 août à 3 heures de l'après-midi; le temps était serein, mais il avait plu beaucoup la veille.

Le vase a été vidé 3 fois, par conséquent on avait opéré sur 4 997 centimètres cubes d'air.

2. *Heiligenblut* dans la vallée dite le *Moellthal.* C'est l'endroit habité le plus élevé de toute la Carniole; distant de Lienz à près de 4 milles géographiques. Hauteur, 1307,7 mètres.

Le 9 septembre, l'appareil a été placé loin de toute habitation sur la colline où est bâtie l'église. La veille, le temps était serein, il n'y avait presque pas de vent. Vers 4 heures de l'après-midi, au moment où l'expérience toucha à sa fin, il tomba tout d'un coup une pluie fine, ce qui les força de cesser; toutefois, ils avaient pu opérer sur 3 331 centimètres cubes d'air.

Heiligenblut est favorisé d'une végétation encore passablement

vigoureuse ; le blé y vient assez facilement et on y trouve encore plusieurs arbres dycotylédonés.

3. et 4. Glacier de *Pasterze* et *Johannishutte.* La Johannishutte se trouve au milieu du glacier de Pasterze et à une hauteur de 2461,3 mètres, à peu près 40 mètres au-dessus de la hauteur moyenne du glacier. Ce dernier occupe toute la vallée qui termine le bassin de la Moell.

Deux expériences ont été faites; dans chacune on a opéré sur 4 997 centimètres cubes d'air. La deuxième a été entreprise dans les conditions les plus favorables.

5. *Sommet de la Rachern.* La Rachern est le sommet d'un groupe de montagnes qui s'étend sur la gauche de la Pasterze et s'élève à 3 365,8 mètres. La Rachern est isolée et exempte de neige. La végétation peut y être considérée comme nulle.

L'expérience fut faite le 4 septembre à 2 heures de l'après-midi. On a opéré sur 5905 centimètres cubes d'air.

Les observations météorologiques faites durant toutes les expériences se trouvent consignées dans le tableau suivant :

	Dates.	Heure à laquelle on a commencé.	Station.	Hauteur en mètres.	Baromètres réduits en millimètres.	Air à l'ombre.	Hygromètres.	Vent.	État de l'atmosphère.
I	18 août.	3 heures.	Lienz.	751,8	701,4	20,6	14,3	N. O.	Forte averse la veille.
II	20 *id.*	3 heures.	Johannishutte I)	2461,3	570,7	7,0	5,5	S. O.	Brouillard dans le voisinage.
III	4 sept.	2 heures.	Rachern.	3365,8	512.8	4,9	1,6	N. O.	Très-pure et sans nuages.
IV	6 *id.*	midi.	Johannishutte (II.)	2478,9	571,7	12,5	8,3	N. O.	Léger cirrhus.
V	6 *id.*	3 heures.	Pasterze.	2448,6	568,9	2,5	1,4	O.	Nuages vers l'ouest.
VI	9 *id.*	3 heures.	Heiligenblut.	1307,7	654,0	19,4	16.6	S. O.	Légère pluie.

L'acide carbonique est toujours rapporté à 10 000 parties d'air sec.

On a dit que l'acide carbonique a été déterminé à l'aide de la balance; ce procédé, très-bon quand on est dans le laboratoire, a été accompagné de difficultés dans les circonstances où les auteurs étaient placés; craignant de ne pouvoir transporter une balance à leur suite, ils ont pris le poids des tubes avant leur départ, les 3, 4 et 5 août; et ils n'ont fait les pesées des tubes que les 28, 29 et 30 octobre.

Sans doute, ils ont pris des précautions pour garantir ces tubes

contre l'humidité, mais il n'en est pas moins vrai que 3 tubes témoins avaient subi une légère augmentation de poids; du reste, cette augmentation n'influençait les résultats que dans la seconde décimale, de sorte que si aucune autre cause d'erreur n'est intervenue, on peut toujours les considérer comme bons, car de Saussure lui-même n'en a pas fourni de plus précis.

Aussi les auteurs ont négligé cette petite différence.

L'augmentation des 3 tubes à potasse était presque constamment dans le même rapport; elle était comme 5 : 2 : 1 en commençant par le premier tube.

Les formules employées dans le calcul étaient :

I. Dilatation de l'eau distillée à 23°C=1,0021746, pour calculer le volume du vase.

II. Densité de l'acide carbonique. = 1,52910 (Regnault) l'air étant égal à l'unité.

III. Le poids absolu de l'air = 1,9870 gramme pour 1000 centimètres cubes.

IV. La dilatation de l'acide carbonique entre 0 et 100°C=0,3719 (Regnault).

V. La correction du volume fut faite d'après la loi de Mariotte.

Tous les calculs furent exécutés à l'aide des tables de logarithmes.

Dans le tableau ci-joint, on a consigné les résultats. La 3e colonne donne l'acide carbonique pour 10 000 volumes; la 4e colonne le donne pour 10 000 parties en poids.

Pour établir les proportions relatives des volumes, on a pris Lienz pour unité.

Quantité absolue et relative de l'acide carbonique.

		VOLUMES.	POIDS.	RAPPORTS.
I	Lienz.	4,2	6,4	1
II	Johannishutte (I).	4,8	7,3	1,15
III	Rachern.	5,8	8,7	1,36
IV	Johannishutte (II).	4,7	7,2	1,13
V	Pasterze.	3,2	4,9	0,76
VI	Heiligenblut.	4,1	6,1	0,98

Pour discuter les résultats de ces recherches il faut, avant tout, considérer dans quel rapport se trouve l'acide carbonique et la hau-

teur à laquelle on a opéré. Les résultats des deux premières expériences semblent infirmer cette opinion que l'acide carbonique de l'air augmente avec la hauteur, car, non-seulement la différence entre Lienz et Heiligenblut est très-petite, mais, mieux que cela, elle est négative. D'après les auteurs, cela s'explique d'abord en ce qu'à Lienz il avait plu fortement la veille du jour où on a fait l'expérience, et ensuite en ce que, à Heiligenblut, on trouve une végétation très-vigoureuse, assez semblable à celle de Lienz.

D'abord, les observations faites à Lienz et à Heiligenblut ne prouvent rien, ou plutôt, elles sembleraient prouver que l'acide carbonique n'augmente pas avec les hauteurs; mais il n'en est pas de même des autres expériences faites sur des points plus convenables, c'est-à-dire sur des pics à peu près dénudés.

En comparant les observations faites à Heiligenblut, sur la Johannishutte et la Rachern, on voit que l'acide carbonique augmente notablement avec la hauteur.

En résumé, il résulte de ces recherches, que

1° Les recherches carbonométriques ne fournissent des résultats comparables que quand elles sont faites sur de l'air pris à des hauteurs *libres*, par conséquent loin des habitations et des végétaux.

2° Jusqu'à une hauteur de 3365,8 mètres, on trouve une augmentation progressive; cependant les auteurs croient avoir approché, à cette hauteur, la limite d'un maximum constant.

3° A de grandes hauteurs, les oscillations sont moindres qu'aux stations moins élevées.

4° La couche d'air qui recouvre immédiatement les glaciers contient moins d'acide carbonique que les couches plus élevées.

5° Indépendamment des vents, le courant d'air ascendant a surtout une grande influence sur l'égale distribution de l'acide carbonique.

37. — Sur une série de phosphates et d'arséniates alcalins insolubles; par M. H. Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVII, p. 288).

En carbonisant les organes d'un végétal à l'abri de l'air et en lessivant la masse carbonisée, on peut souvent en retirer, au moyen de l'acide chlorhydrique, une quantité parfois considérable de phosphates terreux.

Dans la grande majorité des cas, les alcalis étaient combinés avec

l'acide phosphorique ordinaire ; mais ils avaient formé avec les phosphates terreux des sels doubles qui sont insolubles dans l'eau.

Le phosphate ammonico-magnésique était, jusqu'à ce jour, le seul représentant de ces combinaisons insolubles; M. H. Rose démontre aujourd'hui l'existence d'une série de sels analogues formés de chaux ou de magnésie et de potasse, de soude ou de lithine.

Quand on fait fondre du phosphate de chaux ou du phosphate de magnésie avec un carbonate alcalin, il se forme un sel double que l'on ne peut obtenir pur de cette manière, parce que l'excès d'alcali produit toujours une décomposition partielle. Plus la température est élevée et plus la fusion est complète, mieux le phosphate terreux se décompose. Dans certaines circonstances, le phosphate de magnésie peut même se décomposer complétement. Il n'en est pas de même du phosphate de chaux; la décomposition n'est jamais compléte, et cela tient à la grande stabilité du phosphate de chaux et de l'alcali.

Mais si les phosphates terreux sont mélangés avec peu de carbonate alcalin et qu'on les chauffe de manière à éviter une fusion même incomplète, l'acide carbonique se dégage complétement et on ne peut plus en retirer l'alcali à l'aide de l'eau seule.

M. H. Rose prend ordinairement un équivalent de pyrophosphate terreux pour un équivalent de carbonate alcalin ; il fait un mélange intime, et il calcine jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids, en évitant toutefois de faire fondre la masse. Ensuite il fait chauffer avec de l'eau et il lave avec de l'eau chaude.

Les combinaisons ainsi obtenues offraient, le plus souvent, des nombres qui faisaient admettre qu'elles renfermaient 2 équivalents d'oxyde terreux sur un équivalent d'alcali.

Les lavages sont parfois fort longs; alors, une portion du phosphate terreux a été enlevée par les lavages. Dans ce cas, l'alcali est remplacé par un équivalent d'eau et le produit n'est plus qu'un mélange formé par la combinaison primitive non altérée et par un phosphate renfermant 2 équivalents de base pour 1 équivalent d'acide phosphorique et 1 équivalent d'eau.

L'eau de lavage ne contient pas trace d'acide carbonique, mais elle contient parfois de l'acide phosphorique. Dans ce cas, on lavait avec de l'eau ammoniacale.

Presque toutes ces combinaisons offrent une structure cristalline au microscope.

Pour séparer les bases d'avec l'acide phosphorique, on fit dissoudre les sels dans l'acide nitrique et on les traita par le mercure métallique.

Les combinaisons qui vont être décrites ont toutes été analysées par M. Weber.

Phosphate de chaux et de potasse, $PhO^5,2CaO + KO$.

Phosphate de chaux et de soude, $PhO^5,2CaO + NaO$.

Avec un excès de carbonate de soude on a obtenu un sel renfermant plus d'eau que ne l'exige la formule

$$PhO^5,2CaO + HO.$$

Il est vrai que l'eau a été dosée par différence.

	Phosphate de strontiane et de potasse	$PhO^5,2SrO + KO$
	» » soude	$PhO^5,2SrO + NaO$
et		$PhO^5,2SrO + HO$
	Phosphate de baryte et de potasse	$PhO^5,2BaO + KO$
et		$PhO^5,2BaO + HO$
	» » soude	$PhO^5,2BaO + NaO$
		$PhO^5,2BaO + HO.$

Toutes ces combinaisons étaient, comme on voit, plus mélangées.

Phosphate de magnésie et de potasse, $PhO^5,2MgO + KO$. Les eaux de lavage n'ont entraîné que peu de phosphate de magnésie, et en ajoutant un peu d'ammoniaque on a pu laver complétement sans perdre de l'acide phosphorique.

Le *phosphate de magnésie et de soude* n'a pu être obtenu qu'avec un grand excès d'eau.

Phosphate de chaux et de lithine, $PhO^5,2CaO + LiO$. On sait que le carbonate de lithine possède la propriété de ronger les creusets de platine dans lesquels on le fait fondre. Le creuset acquiert par là une couleur brune. On a cru, dans un temps, pouvoir se servir de cette propriété comme caractère de la lithine, mais on a été obligé de l'abandonner, car le carbonate de soude peut parfois produire un effet analogue.

Cette réaction du carbonate de lithine est due à une décomposition partielle de ce sel ; l'oxyde de lithium agit donc alors comme la potasse et la soude ; la grande fusibilité de l'oxyde de lithium favorise cette réaction.

Les pertes que le carbonate de lithine éprouve par la calcination dans un creuset de platine couvert sont peu considérables ; 0^{gram},603 n'avaient perdu que 0^{gram},023 de leur poids après 6 fusions. En faisant fondre ensuite le sel à l'air libre, il a repris un peu d'acide carbonique.

En faisant fondre 2 équivalents égaux de carbonate de lithine et de phosphate de chaux, tout l'acide carbonique s'est dégagé ; le produit offrait une composition assez proche de celle qui est exprimée par la formule $PhO^5,2CaO + LiO$.

La composition des sels doubles qui viennent d'être mentionnés ne cadrait pas avec la formule aussi exactement qu'on pourrait le croire ; ces sels renfermaient parfois de l'acide carbonique, presque toujours de l'eau, et le plus souvent ils ne constituaient que des mélanges.

En calcinant les phosphates terreux à l'air humide avec les chlorures alcalins, le chlore se dégage à l'état d'acide chlorhydrique, et on obtient des combinaisons analogues aux précédentes.

Mais si les phosphates terreux sont tenus en dissolution en même temps que des alcalis, les premiers peuvent être précipités par l'ammoniaque sans que le précipité contienne de l'alcali. Les combinaisons qui viennent d'être décrites ne se forment donc pas par voie humide. Du reste le sel ammoniacal qui se produit empêche que la précipitation du phosphate terreux ne soit complète.

Indépendamment de ces sels, il paraît en exister d'autres solubles dans l'eau et formés de 2 équivalents d'alcali pour 1 de terre, et les matières organiques carbonisées abandonnent souvent à l'eau des phosphates terreux et notamment du phosphate de chaux qui se sépare quand on évapore à siccité et qu'on reprend le résidu par l'eau. Ces phosphates terreux ont été dissous à la faveur du phosphate alcalin.

En calcinant faiblement 1 équivalent de carbonate de chaux avec 2 équivalents de pyrophosphate de soude, on obtient du phosphate de chaux que l'eau entraîne. Le phosphate de chaux s'en sépare facilement si l'on ajoute du carbonate de soude et qu'on évapore ensuite ; le phosphate de chaux qui s'est séparé est exempt de carbonate.

Il est évident qu'il s'est formé un sel double de phosphate de chaux et de soude, soluble. Le phosphate de chaux se sépare du moment qu'une partie de la soude s'est carbonatée.

Arséniate de magnésie et de potasse. On a chauffé de l'arséniate double de magnésie et d'ammoniaque de manière à expulser toute l'eau et toute l'ammoniaque. On ajouta ensuite 1 équivalent de carbonate de potasse et on calcina vivement. On lava la masse non fondue avec de l'eau ammoniacale. Les eaux de lavage renfermaient néanmoins des substances fixes et le résidu salin contenait de l'acide carbonique. Le sel $AsO^5,2MgO,KO$ qui s'était formé a été décomposé par l'eau.

En ajoutant à la dissolution un excès d'ammoniaque, on obtint un précipité d'arséniate de magnésie et d'ammoniaque.

Arséniate de magnésie et de soude. Les eaux de lavage étaient exemptes d'acide carbonique, mais elles renfermaient de l'acide arsénique.

Pour doser les éléments de ce sel on le fit dissoudre dans l'acide nitrique et on élimina les bases au moyen du mercure métallique. Pour déterminer l'acide arsénique, on traita une autre portion du sel par l'acide chlorhydrique, et la dissolution fut additionnée de sel ammoniac et d'ammoniaque. On calcula l'acide arsénique au moyen de l'arséniate double de magnésie et d'ammoniaque ainsi obtenu. Les eaux-mères étaient exemptes d'arsenic. Après cela l'arséniate de magnésie peut-être précipité en entier de sa dissolution au moyen de l'ammoniaque, tandis que le pyrophosphate de magnésie s'y refuse.

Les nombres fournis par l'analyse approchent de ceux que suppose la formule

$$AsO^5,2MgO+NaO.$$

38. — Sur les différentes variétés d'acide métaphosphorique; par M. Fleitmann (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVIII, p. 233 et 338).

Cet important travail est à annexer aux recherches publiées l'année dernière par MM. Fleitmann et Henneberg, et dont nous avons rendu compte dans l'*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 90. De plus, il se lie à celui de M. H. Rose, dont nous parlons plus haut (voy. page 28). Dans ce nouveau mémoire M. Fleitmann fait connaître deux nouvelles modifications de l'acide métaphosphorique, l'acide $2PhO^5,2HO$ et l'acide $4PhO^5,4HO$; les modifications sont donc au nombre de cinq; pour les distinguer de manière à éviter toute confusion et pour ne pas

fatiguer inutilement la mémoire, l'auteur propose la nomenclature et la notation qui suivent :

Acide	monométaphosphorique......	$PhO^5 + HO$
—	dimétaphosphorique.........	$2(PhO^5) + 2HO$
—	trimétaphosphorique.........	$3(PhO^5) + 3HO$
—	tétramétaphosphorique.......	$4(PhO^5) + 4HO$
—	hexamétaphosphorique.......	$6(PhO^5) + 6HO$.

L'acide *monométaphosphorique* se produit toutes les fois que l'on calcine un mélange formé d'équivalents égaux d'acide phosphorique et de potasse. Il se forme encore quand on porte le dimétaphosphate d'ammoniaque à 250°. Cet acide a été décrit par M. Madrell (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 57).

Quand on chauffe l'acide phosphorique ordinaire avec son équivalent d'oxydes de cuivre, de zinc ou de manganèse, on obtient constamment de l'acide *dimétaphosphorique.*

Si, au contraire, on fait fondre de l'acide phosphorique ordinaire avec son équivalent de soude et qu'on fasse refroidir lentement, il se produit une cristallisation qui renferme de l'acide *trimétaphosphorique.*

Sous l'influence des oxydes de plomb, de bismuth et de cadmium, ou d'un mélange formé d'équivalents égaux d'oxyde de cuivre et de soude, on obtient de l'acide *tétramétaphosphorique.*

Enfin, quand on calcine l'acide phosphorique ordinaire, il se produit de l'acide *hexamétaphosphorique*, qui se forme également quand on refroidit rapidement le phosphate de soude en fusion.

Ces notions générales nous permettront de comprendre, sans peine, les faits spéciaux qui abondent dans ce mémoire.

Dimétaphosphates. — C'est le *dimétaphosphate de cuivre anhydre* $2PhO^5,2CuO$, qui a servi à préparer tous les autres. M. Fleitmann modifie un peu le procédé déjà suivi par M. Madrell. On prend une dissolution d'acide phosphorique dont on connaît la richesse, on la fait évaporer avec de l'oxyde de cuivre, et on chauffe le résidu à 350° jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de projection de matière; on laisse refroidir ensuite et on lessive avec de l'eau froide.

L'acide et l'oxyde qu'on emploie doivent se trouver dans le rapport $5PhO^5 : 4CuO$.

Les différentes phases de l'opération sont marquées par des dé-

pôts de différents sels de cuivre; celui qui se forme en premier lieu est le phosphate ordinaire, $PhO^5,2CuO + HO$; après lui vient le pyrophosphate, $PhO^5,2CuO$.

Le dimétaphosphate de cuivre se présente en poudre cristalline; on peut l'obtenir en cristaux réguliers si l'on force un peu les proportions d'acide phosphorique.

Ce sel est insoluble dans l'eau et presque insoluble dans les acides et dans les alcalis : il n'y a que l'ammoniaque et l'acide sulfurique chauds qui fassent exception ; ce dernier d'ailleurs transforme l'acide en acide phosphorique ordinaire.

Quand on traite ce sel de cuivre par du sulfhydrate de potasse, de soude ou d'ammoniaque contenant un peu de base caustique, on obtient les dimétaphosphates de ces bases; ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool faible; l'alcool concentré ne dissout pas le sel de soude, ce qui fournit un moyen commode de purification; en effet, quand on verse de l'alcool dans une dissolution aqueuse de ce sel, il se précipite en poudre ou en dissolution sirupeuse, et dans ce dernier cas il ne tarde pas à se séparer en aiguilles concentriques, auxquelles l'auteur attribue la formule

$$2PhO^5,2NaO + 4HO.$$

L'eau se dégage complétement à 100°C, et le sel ainsi déshydraté s'humecte rapidement à l'air. Il supporte les températures les plus élevées sans passer dans la modification insoluble signalée par M. Graham et dont il a été question dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 57.

Sa dissolution aqueuse est neutre; elle persiste pendant longtemps dans cet état, et la réaction ne devient acide qu'après une ébullition prolongée. L'acide chlorhydrique dissout ce sel, l'alcool le précipite de cette dissolution avec tous ses caractères.

Le *dimétaphosphate de potasse cristallisé*, $2(PhO^5,KO) + 2HO$, se dissout dans 1,2 parties d'eau. Calciné faiblement, il passe dans la modification insoluble; il est moins fusible que celui de soude; le produit de la fusion est cristallin; l'acide qu'il contient est identique avec celui de la modification du sel de soude insoluble.

Le *dimétaphosphate d'ammoniaque* est anhydre; il se dissout dans 1,15 parties d'eau, et pour que cette dissolution puisse être précipitée par l'alcool, il faut qu'elle soit bien concentrée. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, qui se conservent intacts jusqu'à 300°C; cependant, si on les maintient longtemps à cette

température, ils deviennent opaques; dans cette circonstance, l'acide passe dans la modification qui forme un sel de soude insoluble.

Les dimétaphosphates de toutes les autres bases se préparent en versant une dissolution de leur sel dans une dissolution de dimétaphosphate alcalin ; c'est ainsi que M. Fleitmann a obtenu les sels d'argent et de plomb qui sont anhydres et cristallins.

Le *dimétaphosphate de baryte*, $2(PhO^5,BaO)+4HO$, est cristallin et résiste presque à tous les acides ; cependant l'acide sulfurique le décompose facilement. A l'état anhydre il est infusible, et le produit calciné est inattaquable par les acides.

Le *sel de chaux*, $2(PhO^5,CaO)+4HO$, est insoluble dans l'eau et peu soluble dans les acides nitrique et chlorhydrique ; il perd son eau de cristallisation à 100° C.

L'acide dimétaphosphorique peut former avec le cuivre une combinaison cristallisée hydratée de la formule

$$2(PhO^5,CuO)+8HO.$$

Il supporte une température de 100° C sans éprouver de perte, et il est complétement insoluble dans l'eau.

Le sel de manganèse et celui de zinc possèdent la composition et la propriété du précédent.

Celui de *magnésie*, $2(PhO^5,MgO)+9HO$, se décompose plus aisément dans les acides. Au bain-marie, il perd en partie son eau, et il résiste à la température la plus élevée qu'on puisse produire.

L'acide dimétaphosphorique possède une grande tendance à former des sels doubles, qui contiennent toujours les deux oxydes à équivalents égaux.

Quand on mélange des dissolutions de dimétaphosphate de potasse et de soude, il se forme aussitôt une poudre cristalline

$$2PhO^5+(NaO,KO),2HO$$

qui exige 24 parties d'eau pour se dissoudre.

A 150° C ce sel perd en partie son eau ; il fond facilement et se prend ensuite en masse cristalline qui renferme l'acide métaphosphorique de la modification ordinaire.

Il se forme quand on verse du chlorure de potassium ou de sodium dans les dimétaphosphates de ces sels.

Avec les dimétaphosphates de soude et d'ammoniaque, on obtient

le composé cristallin $2PhO^5 + (NaO,AzH^4O), 2HO$, qui est plus soluble que le précédent; il perd son eau de cristallisation à 110°C.

Avec le sel de potasse et celui d'ammoniaque, il se produisit deux cristallisations différentes contenant la même quantité d'eau que la combinaison précédente, mais dans laquelle la potasse remplaçait en partie l'ammoniaque et réciproquement.

Quand on fait digérer le sel de plomb décrit plus haut avec du dimétaphosphate d'ammoniaque, il se produit des écailles nacrées peu solubles dans l'eau, et presque inattaquables par les acides. Ces écailles que l'auteur représente par

$$2PhO^5+(PbO,AzH^4O).$$

supportent une température de 150°C sans s'altérer.

Quand on verse du chlorure de calcium dans du dimétaphosphate d'ammoniaque en excès, il se forme indépendamment du sel de chaux déjà décrit, un sel double de la formule

$$2PhO^5+(CaO,AzH^4O),2HO.$$

ce sel est cristallin, peu soluble, et perd son eau à 100° C.

On obtient de la même manière un composé double de

$$2PhO^5+(CuO,AzH^4O),4HO.$$

parfois aussi ce sel ne se dépose qu'avec 2 équivalents d'eau. Le sel à 4 équivalents d'eau en perd deux à 100° C. Celui à 2 équivalents est inaltérable à cette température.

On a pu voir, dans ce qui précède, que l'acide *dimétaphosphorique* se forme toujours et sans mélange d'aucun autre acide, quand on calcine l'acide phosphorique avec de l'oxyde de cuivre; que si au contraire, on remplace l'oxyde de cuivre par la soude, on obtient, suivant la température, l'une des trois autres modifications connues.

La nature de la base exerce donc une influence réelle sur le produit ; c'est ce qui a conduit l'auteur à faire une série d'expériences dont le résultat le plus prochain a été la découverte de l'acide *hexamétaphosphorique.*

Avec l'oxyde de zinc et le protoxyde de manganèse, il n'a pu obte-

nir que de l'acide dimétaphosphorique; les oxydes de magnésie, de nickel, de cobalt, le protoxyde de fer, la baryte, la strontiane et la chaux, ont fourni des sels, dont l'acide n'a pu être reconnu; mais l'oxyde de plomb a donné un acide métaphosphorique bien caractérisé, c'est celui de la cinquième modification.

Quand on fait bouillir de l'acide phosphorique sur de l'oxyde de plomb, on aperçoit des phénomènes qui diffèrent complétement de ceux qu'on remarque quand on opère avec l'oxyde de cuivre. Le sel, qui se sépare, se redissout rapidement dans l'acide phosphorique surnageant; cependant si on fait refroidir lentement le liquide en fusion limpide, il se sépare de gros prismes soudés par une masse vitreuse peu soluble dans l'eau et composée de l'excès d'acide phosphorique et d'un peu d'oxyde de plomb.

Les prismes constituent de l'*hexamétaphosphate de plomb*, $6PhO^5,PbO$. Ils sont complétement insolubles dans l'eau, mais, traités par les acides bouillants, ils se dissolvent plus facilement que les précédentes combinaisons. Ils fondent au rouge et, par le refroidissement, on obtient une masse amorphe.

Ce sel se décompose facilement et à froid par les dissolutions des sulfures alcalins. Avec le sulfure de sodium la décomposition se fait en produisant de la chaleur, et la liqueur se convertit en une masse élastique formée du sel de soude et du sulfure de plomb. Cette masse condense de grandes quantités d'eau sans perdre de son élasticité; elle résiste tout aussi bien aux acides et aux alcalis, et ce n'est qu'en faisant usage d'hexamétaphosphate de plomb impur, de celui qui renferme beaucoup de sel amorphe qu'on a pu, avec de grandes quantités d'eau, obtenir une dissolution suffisamment étendue pour permettre au sulfate de plomb de se déposer partiellement. En versant ensuite de l'alcool dans la liqueur on parvint à précipiter le sel de soude qui s'est réuni au fond du vase en masse visqueuse presqu'aussi élastique que le caoutchouc; en cet état il contient environ 2 équivalents d'eau; il est incristallisable.

Les autres sels qu'on peut préparer avec lui par double décomposition partagent ces dernières propriétés; ils sont tous amorphes, visqueux, et par conséquent ils ne se prêtent pas à une détermination exacte; aussi l'auteur n'a aucun motif direct pour les représenter d'une manière plutôt que d'une autre.

Si néanmoins M. Fleitmann attribue à l'acide de ces sels une constitution déterminée, il croit y être autorisé par le fait suivant :

Quand on fait fondre du dimétaphosphate de cuivre avec un peu plus que son équivalent de dimétaphosphate de soude, on obtient, suivant que le refroidissement est plus ou moins rapide, trois produits différents ; l'un est du *trimétaphosphate de soude* qu'on éloigne facilement par des lavages à l'eau ; l'autre est du *dimétaphosphate de cuivre* et enfin, le troisième produit est un sel double de cuivre et de soude dont l'acide est celui de la 4e variété. Et, en effet, quand on fait digérer ce sel avec du sulfhydrate de soude, il se forme la masse visqueuse que nous connaissons déjà.

Ce sel double est aussi insoluble que le dimétaphosphate de cuivre, et il paraît impossible de séparer ces deux corps, de sorte que, pour pouvoir l'étudier, il faut le préparer directement ; c'est ce qu'on réalise en ajoutant aux dimétaphosphates qui concourent à sa formation, le quart environ de l'acide phosphorique qu'ils contiennent déjà, et en chauffant à 300 degrés centig. ; le sel double se sépare alors sous forme de poudre bleuâtre, cristalline.

La composition en centièmes de ce sel est la même que celle du dimétaphosphate correspondant. Cependant, comme les acides de ces sels possèdent des propriétés si différentes, M. Fleitmann pense fort judicieusement qu'ils ne doivent pas être formés par le même groupement moléculaire.

L'auteur a encore expérimenté avec l'oxyde de bismuth et l'oxyde de cadmium, et il a obtenu des sels qui contenaient l'acide examiné en dernier lieu.

Avec l'oxyde d'argent il s'est produit le métaphosphate, qui donne avec la soude un métaphosphate déliquescent, déjà observé par M. Graham.

L'oxyde de mercure se comporte de la même manière.

Les faits manquent complétement quant à l'appréciation des deux variétés d'acide qui restent encore à caractériser. Si M. Fleitmann s'en est servi pour remplir les lacunes qui existent entre 1 et 6, c'est tout simplement parce que l'existence d'un acide *hepta* ou *octométaphosphorique* lui paraît peu probable.

Quoi qu'il en soit, il appelle acide *monométaphosphorique* celui qui forme le sel de soude insoluble décrit par M. Graham et par M. Madrell ; cet acide s'est refusé à former des combinaisons doubles.

Le dernier acide à caractériser est l'acide *hexamétaphosphorique ;* l'auteur donne ce nom à l'acide qui forme le métaphosphate de soude ordinaire ; c'est-à-dire le sel déliquescent observé par M. Graham.

Ce sel donne naissance à des composés doubles, mais aucun de ceux que M. Fleitmann a observés n'a présenté de composition nette.

39. — Sur les phosphates cristallisés de chaux et de protoxyde de manganèse; par M. Boedecker (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXIX, p. 206).

Phosphate de chaux, $PhO^5,2CaO + HO + 4$ aq. On précipite une dissolution de chlorure de calcium par un excès de phosphate de soude; on partage la liqueur et le précipité en deux parties à peu près égales; on ajoute à l'une d'elles la quantité d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique nécessaire pour redissoudre ce précipité à froid et on verse dans cette dissolution l'autre partie. Au bout de 48 heures de repos, on remarque que le précipité amorphe de phosphate s'est modifié; il est devenu plus lourd et se transforme peu à peu en lamelles tendres et blanches qui, bien lavées, ne renferment plus que de l'acide phosphorique, de la chaux et de l'eau. Parfois, on obtient ces lamelles assez volumineuses; elles possèdent alors un éclat nacré.

Vus au microscope, ces cristaux se présentent sous la forme de prismes rhomboïdaux à 4 pans dont les arêtes latérales aigües sont modifiées par des facettes; le sel affecte par là la forme de tab es hexagonales.

Ce phosphate ne change pas de poids quand on le place sur la chaux ou l'acide sulfurique. Quand on le fait bouillir avec l'eau, il se décompose, devient opaque et abandonne au liquide du phosphate de chaux acide.

A 15° ce sel perd les $\frac{4}{5}$ de son eau; l'autre cinquième ne se dégage qu'au rouge.

M. Boedecker attribue à ce phosphate la formule

$$PhO^5,2CaO+HO+4\text{ aq.}$$

qui est celle d'un phosphate que M. Wœhler a retiré d'une concrétion de l'*acipenser huso* (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 475).

Phosphate de protoxyde de manganèse, $PhO^5,2MnO+HO+6$aq. — On se procure ce sel en précipitant une dissolution de sulfate manganeux avec du phosphate de soude en excès, et en dissolvant partiellement le résidu dans de l'acide chlorhydrique. En opérant pour le reste comme plus haut avec le phosphate calcique, on ob-

tient du phosphate manganeux cristallisé en tables incolores virant légèrement au rouge clair et douées d'un vif éclat vitré.

Examinées de près, elles se présentent en prismes rhomboïdaux à 4 pans modifiés par des facettes de manière à constituer des tables hexagonales irrégulières.

De même que les précédents, ces cristaux se décomposent au contact de l'eau bouillante en un sel basique insoluble et en phosphate qui reste en dissolution.

Les deux phosphates fondent au chalumeau : le phosphate de chaux se transforme en une masse blanche et opaque, celui de manganèse se fond en un globule brun foncé.

Ce dernier phosphate ne perd rien sur l'acide sulfurique. L'auteur lui attribue la formule

$$PhO^5,2MnO,HO+6aq.$$

L'acide phosphorique des deux sels a été dosé par différence.

40. — Sur les sélénites ; par M. Muspratt (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXX, p. 274).

Ces recherches font suite à celles que M. Muspratt a publiées sur les sulfites (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 12).

Sélénite de potasse neutre, SeO^2,KO. On l'obtient difficilement pur, car il dépose facilement un peu de sélénium ; très-soluble dans l'eau, il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa dissolution aqueuse. Sa saveur est désagréable, et il possède une forte réaction alcaline.

Sélénite de potasse acide, $2(SeO^2)KO+HO$. Ce sont des cristaux soyeux qui se forment facilement quand la dissolution est rendue légèrement acide. L'alcool les sépare, de leur dissolution dans l'eau, en couche huileuse qui ne tarde pas à cristalliser.

Le *sélénite de soude*, SeO^2,NaO, a été décrit par Berzélius. Le sel acide possède la formule

$$2(SeO^2)\,NaO+3aq.$$

Il perd facilement son eau et ne se décompose qu'à une température élevée.

Quadri-sélénite de soude, $4(SeO^2)NaO+3HO$. Quand on dissout le sel précédent dans de l'acide sélénieux, on obtient, par l'évapo-

ration spontanée, du sélénite à 3 atomes d'acide. Ce sel fond aisément et se transforme dans un liquide jaune rougeâtre qui laisse dégager de l'acide sélénieux et de l'eau ; le résidu se compose de sélénite et d'un peu de séléniate.

Le *sélénite d'ammoniaque*, SeO^2,AzH^4O, s'obtient en cristaux brillants quand on fait arriver de l'ammoniaque dans une dissolution alcoolique d'acide sélénieux. Si, dans une dissolution concentrée d'acide sélénieux, on verse quelques gouttes d'ammoniaque, la combinaison s'opère avec dégagement de chaleur et réduction d'un peu de sélénium.

Sélénite de magnésie, $SeO^2,MgO + 3HO$. Ce sel reste pour résidu quand on traite le carbonate de magnésie par l'acide sélénieux. Il est analogue au carbonate de magnésie $CO^2,MgO + 3HO$ et au sulfite $SO^2,MgO + 3HO$.

Le *sélénite d'oxyde de chrôme*, $3SeO^2 + Cr^2O^3$, se prépare en décomposant du chlorhydrate d'oxyde de chrôme avec du sélénite d'ammoniaque. C'est une poudre verte, amorphe, soluble dans l'acide sélénieux. Par l'évaporation, la dissolution abandonne ce sel sous la forme d'un vernis.

Le *sélénite manganeux*, $SeO^2,MnO + 2HO$, s'obtient dans les mêmes circonstances que celui de magnésie. C'est une poudre blanche et grenue, insoluble dans l'eau, soluble à froid dans l'acide chlorhydrique qui ne l'altère que sous l'influence de la chaleur.

Sélénite de nickel, $SeO^2,NiO + HO$. Poudre verte, obtenue par double décomposition ; elle blanchit quand on la dessèche.

Sélénite de zinc, $SeO^2,ZnO + 2HO$. C'est une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau.

Le *sélénite de cadmium* s'obtient par double décomposition, à l'état de précipité floconneux qui devient orange à l'air. Chauffé dans un tube, il fournit un sublimé jaune orangé.

Le *sélénite de cuivre* est un sel bleuâtre cristallin qui possède la formule

$$3(SeO^2,CuO) + aq.$$

41. — Sur les borates ; par M. A. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. XXIX, p. 5). — **Sur les tungstates ;** par le même (*ibid.*, t. XXIX, p. 157). — **Sur les silicates ;** par le même (*Revue scientifique*, t. XXXIV, p. 257).

Le travail de M. Laurent sur les silicates ne présente qu'une amplification du même sujet, déjà signalé (*Annuaire de Chimie*, 1848,

p. 58). Quant aux nouveaux faits relatifs aux borates, nous pouvons renvoyer au même article critique de l'*Annuaire.*

M. Laurent parle bien là d'un hydrogène boré qui se dégagerait quand on projette du fer métallique dans des borates acides en fusion ; il cherche encore à justifier ses dernières allégations sur l'hydratation des borates, qu'il pense préserver de toute volatilisation, malgré les hautes températures auxquelles il recourt, en y ajoutant, avant la fusion ignée, du spath d'Islande. Mais cette exposition de faits, qui ont peut-être une valeur réelle, est si brève, si incohérente, si dépourvue des détails les plus nécessaires, qu'elle ne profitera sans doute qu'aux chimistes capables de pénétrer la rédaction apocalyptique de l'auteur.

Quant au mémoire intitulé *Sur les paratungstates*, comme il ne s'agit, dans *les comptes rendus*, que d'un extrait, nous ne sommes pas étonnés de n'y trouver que des conclusions.

M. Laurent appelle paratungstates les sels que les chimistes avaient nommés jusqu'ici bitungstates, et il ajoute les caractères suivants :

1° Les paratungstates solubles ne donnent pas de précipité lorsqu'on y verse une très-petite quantité d'acide nitrique ou chlorhydrique faible.

2° Les paratungstates insolubles de magnésie, de zinc, de cuivre..., se dissolvent dans une très-petite quantité d'eau lorsqu'on y verse quelques gouttes d'acide nitrique faible.

3° Un excès d'ammoniaque versé dans les paratungstates de potasse et de soude ne les ramène pas à l'état de tungstates ; il se forme toujours, dans ce cas, un sel double ou triple.

4° Les nitrates de magnésie et de zinc dissous dans l'ammoniaque forment, avec les paratungstates, des sels presque insolubles à trois bases tandis qu'ils ne se laissent pas troubler par les tungstates.

5° Le nitrate d'argent ammoniacal donne avec les paratungstates un précipité cristallisé tandis qu'il n'est pas troublé par les tungstates.

6° L'acide paratungstique peut former des sels basiques qui bleuissent le tournesol.

42. — Sur quelques sulfates multiples de la série magnésienne; par M. Schaeuffelé (*Thèse présentée à la Faculté de Besançon*, 1849).

Une dissolution saturée de sulfate de fer peut encore dissoudre du

sulfate de zinc ou de magnésie et réciproquement ; mais le produit qui en résulte n'est pas le même dans les deux cas ; le sulfate qui domine dans le produit définitif est toujours celui qui avait servi à former la dissolution saturée.

Il y a donc là, incontestablement, un effet de masses que l'auteur rapproche de ce fait signalé par M. Gerhardt (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 41), suivant lequel on obtient un sulfate basique ou de l'hydrate de cuivre pur suivant qu'on verse la potasse dans du sulfate de cuivre en excès ou qu'on opère inversement.

M. Schaeuffelé a expérimenté sur les sulfates de zinc, de magnésie et de fer ; quand on agite une dissolution saturée de sulfate de magnésie avec du sulfate de zinc pulvérisé, ce dernier se dissout sensiblement ; si, au bout de quelques jours, on filtre et qu'on fasse évaporer, il se dépose des cristaux dont la composition se rapproche de celle exprimée par la formule

$$SO^3,MgO + SO^3,ZnO + 14HO.$$

et que M. I. Pierre (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 144) attribue au sel qu'il avait décrit. Le sel de M. Schaeuffelé renferme un peu moins de zinc ; cette différence en moins est compensée par de la magnésie que la substance contient en plus.

La forme cristalline, étudiée par M. J. Nicklès, participe sous ce rapport de la forme des deux sulfates composants. Les prismes sont ceux du sulfate de zinc, mais les incidences des faces octaédriques sur les faces du prisme sont celles du sulfate de magnésie.

La combinaison que M. Schaeuffelé a obtenue en traitant une dissolution saturée de sulfate de zinc par du sulfate de magnésie, ne renferme que très-peu de celui-ci ; il contient la même quantité d'eau que le sulfate de zinc cristallisé et sa forme cristalline est encore la même que celle de ce dernier.

Sulfate double de zinc et de fer, $SO^3,FeO + SO^3,ZnO + 14HO$.

Une dissolution saturée de sulfate de zinc dissout beaucoup de sulfate de fer ; le composé qui se forme contient un peu moins de protoxyde de fer que ne l'exige la formule ; mais ce qui manque de cet oxyde est comblé par l'oxyde de zinc.

D'après M. J. Nicklès la forme cristalline de ce sel est la même que celle du sulfate de fer à 7 équivalents d'eau, seulement elle est réduite à sa plus simple expression ; cependant le prisme rhomboï-

dal oblique de ces cristaux penche déjà légèrement vers le prisme du sulfate de zinc.

Le sulfate double qu'on obtient en mettant du sulfate de zinc en contact avec une dissolution saturée de sulfate de fer, renferme plus de protoxyde de fer que le précédent, en même temps il est plus riche en facettes. Les incidences des faces prismatiques sont celles du vitriol ordinaire.

Ces cristaux, ainsi que les précédents, sont complétement inaltérables à l'air.

En réunissant les eaux mères qui provenaient des précédentes opérations, on a observé, au bout de quelques jours, dans le liquide, des cristaux limpides, très-solubles dans l'eau.

Ces cristaux étaient un sulfate de fer à 7 équivalents d'eau dans lequel une partie du protoxyde de fer a été remplacée isomorphiquement par de l'oxyde de zinc et de la magnésie.

D'après ses analyses, M. Schaeuffelé leur attribue la formule

$$SO^3(FeO, MgO, ZnO)+4HO.$$

Leur forme était celle du sulfate de fer réduite à sa plus simple expression.

43. — Sur le trichromate de potasse; par M. Bothe (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 184).

M. Mitscherlich est le premier chimiste qui ait mentionné le trichromate de potasse; selon lui, ce sel se forme quand on fait réagir l'acide nitrique sur le bichrômate de potasse. Toutefois M. Mitscherlich ne dit rien des propriétés de ce sel.

Ce trichromate se forme encore parfois quand on prépare l'acide chromique d'après les procédés de M. Fritzsche; mais sa préparation est très-difficile par cette voie.

M. Bothe a préféré suivre la marche indiquée par M. Mitscherlich. Lorsqu'on dissout, à chaud, vers 60°, du bichromate de potasse dans de l'acide nitrique ordinaire de 1,210 de densité, on obtient, par le refroidissement lent, une agglomération de cristaux de deux espèces différentes consistant en deux sels qui se séparent très-bien mécaniquement, car ils diffèrent beaucoup par la couleur et la forme cristalline. Le trichromate se présente en prismes rouges, brillants.

On purifie ce sel par une seconde cristallisation, mais les cristaux qu'on obtient ne sont plus aussi nets que les premiers.

Ce sel est anhydre et possède la formule

$$3(CrO^3)KO.$$

Il est très-soluble dans l'eau et produit un léger dégagement de chaleur en se dissolvant. Chauffés, les cristaux décrépitent légèrement vers 150°. Ils fondent, et par le refroidissement, la masse fondue se prend en une couche cristalline ; cette dernière n'est plus identique avec le trichromate qui lui a donné naissance.

Exposés à l'air, ces cristaux perdent peu à peu leur éclat et leur transparence ; la couleur rouge passe au noir. Ils rayent le plâtre, mais ils sont rayés par le spath. Leur densité est de 3,613.

M. Naumann en a déterminé la forme cristalline. Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux obliques de 135°.

44. — Sur les produits de la fabrication de la soude artificielle ; par M. Brown (*Archiv der Pharmacie*, t. CIX, p. 300).

Le procédé de fabrication de la soude artificielle qui est suivi en ce moment, se décompose en quatre phases distinctes par les produits. Ce sont ces produits que M. Brown a soumis à un examen analytique ; il a, en même temps, étudié les matières premières employées dans chaque phase.

La première phase consiste dans la *décomposition du sel marin par l'acide sulfurique*. Le sel marin que M. Brown a employé est originaire des salines du Cheshire, et il possédait la composition suivante :

Chlorure de sodium	93,16
Chlorure de calcium	trace
Chlorure de magnésium	0,10
Sulfate de chaux	1,01
» de magnésie	0,13
Carbonate de chaux	0,15
Eau	5,43

6 quintaux de ce sel furent placés dans un vase en fonte et traités par $5\frac{1}{2}$ quintaux d'acide sulfurique de 1,75 de densité. Au bout de deux heures environ, le gaz s'étant dégagé en grande partie, on introduisit la masse, à demi liquide, dans un four et on chauffa jusqu'à ce que le reste de gaz eût été volatilisé. Le produit possédait

alors la composition suivante :

Sulfate de soude	96,21
Sel marin	1,09
Sulfate de chaux	0,97
» de magnésie	0,28
Peroxyde de fer	0,23
Sable	0,31
Acide sulfurique libre	0,88

2. *Transformation du sulfate de soude en soude brute.*

On chauffe un mélange formé de 10 parties de sulfate de soude, 102,9 de pierre à chaux pulvérisée et 61,7 parties de charbon, et on brasse avec des ringards. Au moment où l'action chimique commence, il se dégage de l'oxyde de carbone ; quand ce dégagement a cessé on retire la masse fondue et on fait refroidir.

Une moyenne de plusieurs dosages donne pour la soude brute :

40,43 pour 100 de substances solubles, etc.
59,56 pour 100 de » insolubles.

Sa dissolution possède une couleur verdâtre et, quand on la fait bouillir, elle laisse déposer un limon vert pendant que le liquide se décolore.

Ce dépôt vert était de l'outremer artificiel que l'on rencontre d'ailleurs fréquemment dans les fours.

Composition de la soude brute.

	BROWN. Soude de Cheshire.	RICHARDSON. Soude de Newcastle.	UNGER. Soude de Cassel.
Carbonate de soude	35,64	9,89	23,57
Soude caustique	0,60	25,50 (hydrate)	11,12 (hydrate)
Aluminate de soude	2,35	—	—
Sulfure de sodium	1,13	—	—
Chlorure de sodium	1,91	0,60	2,54
Outremer	0,29	—	—
Carbonate de chaux	—	15,67	12,90
Sulfure basique de calcium	29,17	35,57	34,76
Potasse caustique	6,30	—	—
Sable	4,28	0,44	2,02
Sulfure de fer	4,91	1,22	2,45
Sulfate de magnésie	3,74	—	—

Silicate de magnésie......	—	0,88	4,74
Charbon...	7,99	4,28	1,59
Eau hygroscopique.......	0,70	2,17	2,10
Sulfate de soude..........	1,16	3,64	1,99

3. *Préparation de la soude calcinée au moyen de la soude brute.*

La dissolution qu'on obtient après avoir lessivé la soude brute renferme du carbonate de soude, de la soude caustique, du sulfure et du chlorure de sodium, du sulfate et du sulfite de soude, un peu d'aluminate de soude qui se décompose pendant l'évaporation à l'air.

Après avoir évaporé cette dissolution, on introduit le résidu dans un four ; le sulfure de sodium se transforme en sulfate, et une partie de l'hydrate de soude se carbonate.

C'est la soude ainsi obtenue qui est versée dans le commerce par beaucoup de fabriques, comme *soude* calcinée. Si l'on veut obtenir une qualité plus pure, on abandonne à l'air le résidu encore humide de l'évaporation et on le fait égoutter. Le sulfure de sodium et l'hydrate de soude, très-avides d'eau, se séparent ainsi en grande partie. En chauffant ensuite la masse saline dans un four, le soufre restant s'oxyde et l'hydrate de soude se carbonate. En reprenant cette soude par l'eau, évaporant la dissolution à siccité et calcinant le résidu dans le four, on obtient la meilleure qualité de soude calcinée ; elle ne contient plus ni sulfure de sodium ni sulfite de soude.

Composition du résidu insoluble provenant du lessivage de la soude brute.

	Brown.	Unger.
Carbonate de chaux......	24,22	19,56
Sulfure de calcium basique.	20,36	32,80
Charbon..............	12,70	2,60
Silicate de magnésie.....	5,98	6,91
Sable.................	5,74	3,09
Peroxyde de fer	5,71	3,70
Plâtre................	4,28	3,69
Hyposulfite de chaux....	trace	4,12
Bisulfure de calcium.....	3,58	4,67

	Brown.	Unger.
Monosulfure de calcium. .	8,52	3,25
Hydrate de potasse.	5,58	—
Carbonate de soude.	1,30	—
Sulfure de sodium.	—	1,78
Eau hygroscopique.	2,10	3,45

Composition de la partie soluble de la soude brute.

	Séché à 100°.	Soude calcinée ordin.
Carbonate de soude.	68,90	71,61
Hydrate de —	14,43	11,23
Sulfate.	7,01	10,20
Sulfite.	2,23	1,11
Hyposulfite	trace	—
Sulfure de sodium.	1,31	—
Chlorure de —	3,97	3,85
Aluminate de soude.	1, 1	0,91
Silicate.	1,03	1,04
Sable.	0,81	0,31

Composition de la soude pure.

	N° 1. Séché après l'égouttage.	N° 2. Calciné après l'égouttage.	N° 3. Dissous, évaporé et traité par l'acide carbonique.
Carbonate de soude. .	79,64	84,00	84,31
Hydrate.	2,71	1,06	trace
Sulfate.	8,64	8,56	10,26
Sulfite	1,23	trace	trace
Hyposulfite	trace	—	—
Sulfure de sodium. . .	trace	—	—
Chlorure.	4,12	3,22	3,48
Aluminate de soude. .	1,17	1,01	0,63
Silicate.	1,23	0,98	0,41
Résidu insoluble	0,97	0,71	0,25

4. Préparation de la soude cristallisée.

On la prépare au moyen de la soude calcinée deux fois. Pour cela on dissout cette dernière dans l'eau bouillante, de manière à donner

à la dissolution une densité de 1,25. On l'introduit ensuite dans de grands seaux ou dans des réservoirs en maçonnerie et on y verse de l'eau froide pour ramener à la densité de 1,21. Il se sépare des parties terreuses que l'on augmente en ajoutant un peu de chlorure de chaux. Quand le dépôt s'est opéré, on évapore la dissolution jusqu'à ce qu'elle ait acquis la densité de 1,27 et on l'introduit dans les cristallisoirs dans lesquels on a placé de grands bâtons en bois. Suivant la température, la cristallisation est achevée au bout de 6 à 8 jours.

Les cristaux ainsi obtenus renferment 10 équivalents d'eau et ils possèdent la composition :

Carbonate de soude................	36,47
Sulfate de —	0,94
Chlorure de sodium................	0,42
Eau............................	62,15

La soude déshydratée possède la composition qui suit :

Carbonate de soude................	98,12
Sulfate de —	1,07
Chlorure de sodium................	0,74

Dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 61, et dans celui de 1849, p. 107, nous avons déjà rendu compte d'un travail analogue, exécuté par M. Unger ; nous y renvoyons nos lecteurs.

45. — Sur l'hyposulfite de soude ; par M. Faget (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XV, p. 333).

Lorsqu'on fait agir du soufre sur une dissolution de bisulfite, il se fait d'abord du trithionate, S^3O^5,NaO, et, comme ce sel se détruit par l'ébullition en soufre et en sulfate, il se produit finalement du sulfate de soude et très-peu d'hyposulfite. Il en résulte qu'en employant le bisulfite de soude pour cette préparation de l'hyposulfite, on obtient des mélanges divers.

Mais si l'on emploie le sulfite neutre, il se convertit tout entier en hyposulfite : à peine y trouve-t-on un peu de sulfate que M. Faget est disposé à attribuer à un petit excès d'acide sulfureux. Il obtient le sulfite neutre en faisant deux parts égales d'une solution de carbonate de soude, et en convertissant l'une d'elles en bisulfite. On

fait ensuite le mélange des deux moitiés. On fait bouillir ce mélange pour chasser l'acide sulfureux que l'eau a pu dissoudre indépendamment de celui qui est entré dans le bisulfite, et c'est seulement alors qu'on ajoute le soufre.

On purifie l'hyposulfite de soude en le faisant fondre dans son eau de cristallisation qu'on volatilise en partie ; on laisse refroidir, l'hyposulfite cristallise seul et les eaux mères retiennent les impuretés.

De l'hyposulfite de soude pur dissous dans une grande quantité d'eau n'est pas précipité par les sels de baryte. Chauffé dans un tube de manière à en chasser toute l'eau, puis le soufre, il laisse dégager de l'acide sulfureux et fournit un résidu de sulfure et de sulfate qui représente 44,6 pour 100 du poids du sel.

46. — Sur l'eau d'hydratation du phosphate de soude; par M. MARCHAND (*Journal für prakt. Chemie,* t. XLVI, p. 172).

Clarke a, le premier, dosé l'eau du phosphate de soude. D'après lui ce sel en renferme 25 équivalents dont 24 se dégagent à une légère chaleur ; le 25ᵉ ne s'en irait que par la calcination.

Plus tard, M. Malaguti admit 27 équivalents d'eau dans le phosphate de soude, et cette opinion, quoique combattue par les résultats de MM. Fresénius, Graham, Chodnew, trouva un partisan dans Berzélius et un appui dans les résultats analytiques obtenus avec l'arséniate de soude dans lequel M. Setterberg avait trouvé 27 équivalents d'eau.

Sans contester l'existence d'un phosphate de soude à 25 équivalents d'eau, Berzélius pensait que le phosphate examiné par M. Malaguti a pu se former à froid et fixer par là une plus grande quantité d'eau.

M. Marchand a donc examiné comparativement et le phosphate de soude ordinaire et le phosphate de soude cristallisé à 0°. Il a obtenu pour les deux sels des nombres en harmonie avec ceux de M. Graham, etc., de sorte que le phosphate de soude cristallisé ordinaire renferme positivement 25 équivalents d'eau.

47. — Sur les sels de lithine; par M. RAMMELSBERG (*Archiv der Pharmacie,* t. CVIII, p. 165).

D'après ce travail il n'existe ni alun de lithine, ni des sulfates doubles de lithine et de fer, de zinc, de manganèse, etc.

En versant dans une dissolution acide d'acétate de lithine, du phosphate d'ammoniaque et de l'ammoniaque libre, il se forme une combinaison

$$PhO^5,3LiO$$

qui se produit encore quand on chauffe du carbonate de lithine avec de l'eau et un léger excès d'acide phosphorique ; le phosphate à un atome de base reste en dissolution.

Le $PhO^5,3LiO$ constitue une poudre blanche, soluble dans 833 parties d'eau à 12° C., infusible et précipitant les sels d'argent en jaune, qu'il ait été calciné ou non.

La combinaison $PhO^5,3LiO + (2LiO,HO)\,PhO^5 + 2HO$ se dépose en poudre cristalline quand on précipite du chlorure de lithium avec du phosphate d'ammoniaque. Elle est soluble dans 200 parties d'eau et contient 3 équivalents de ce liquide dont les $\frac{2}{3}$ se dégagent à 100° et $\frac{5}{6}$ à 200, de sorte que la moitié se trouve transformée en pyrophosphate.

On trouve un sel double pareil parmi les phosphates de chaux ; il peut être obtenu par précipitation et se trouve d'ailleurs renfermé dans les os ; c'est le composé

$$8CaO,3PhO^5.$$

que l'on peut décomposer en

$$2(PhO^5,3CaO)+PhO^5(2CaO,HO);$$

car, selon M. Rammelsberg, le phosphate des os doit contenir 1 équivalent d'eau.

On obtient le PhO^5,LiO : 1° quand on dissout le phosphate à 3 équivalents d'oxyde dans un acide concentré, en évaporant l'excès d'acide, en dissolvant le résidu et en laissant cristalliser ; 2° quand on fait chauffer le carbonate de lithine avec un excès d'acide phosphorique et qu'on fait cristalliser ; les eaux mères renferment la combinaison en question, on l'obtient en évaporant. 3° Il se forme encore quand on évapore une dissolution d'acétate neutre de lithine avec de l'acide phosphorique.

Ce phosphate constitue des cristaux déliquescents et très-solubles ; la dissolution possède une réaction acide et précipite les sels

d'argent en jaune; le chlorure de barium n'en est précipité que sous l'influence de l'ammoniaque.

Chauffé à 100° il perd de l'eau, et quand on le calcine il forme un verre limpide de métaphosphate de lithine. Il renferme environ 2 équivalents d'eau; il en perd 1 équivalent à 200° et se transforme en pyrophosphate.

48. — Sur les combinaisons de l'acide phosphorique avec la lithine; par M. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVI, p. 261).

On n'a aucune donnée analytique sur les combinaisons de l'acide phosphorique avec la lithine, et on ne connaît, en combinaisons de ce genre, que le phosphate double de soude et de lithine, et si l'on veut, le phosphate de chaux et de lithine que M. H. Rose vient d'obtenir (voy. p. 60).

M. Rammelsberg nous fait connaître 3 phosphates de lithine formés par l'acide phosphorique ordinaire. Il les représente par

$$PhO^5,LiO$$
$$PhO^5,3LiO$$
$$PhO^5,5LiO.$$

Phosphate à 3 équivalents de lithine, $PhO^5,3LiO$. — Ce sel se prépare : 1° en versant de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque dans de l'acétate de lithine; 2° en ajoutant du phosphate d'ammoniaque à la dissolution neutre de l'acétate, du sulfate ou du chlorhydrate de lithine. Si la dissolution n'est pas trop étendue, le sel se dépose bientôt en poudre cristalline.

3° On obtient encore ce phosphate quand on verse de l'acide phosphorique sur du carbonate de lithine récemment précipité et délayé dans l'eau chaude. Le sel se dépose en cristaux; la dissolution retient du phosphate PhO^5,LiO que l'on peut obtenir cristallisé après avoir fait évaporer.

Le phosphate à 3 équivalents constitue une poudre blanche cristalline soluble dans 833 parties d'eau à 15° C. Chauffé, il perd de l'eau, mais il ne fond pas même à une température rouge. Peu soluble dans l'acide acétique, il se dissout facilement dans l'acide nitrique. Les dissolutions de ce sel précipitent les sels d'argent en jaune.

Ce phosphate, ainsi que tous ceux dont il va être question, a été analysé de la manière suivante : le sel séché à l'air fut ensuite desséché à des températures déterminées, puis on le calcina. Le résidu fut dissous dans l'eau ou dans l'acide acétique faible et l'acide phosphorique fut précipité par l'acétate de plomb.

M. Rammelsberg a aussi employé la méthode de M. Heintz, qui consiste à dissoudre dans l'acide nitrique le phosphate de plomb précipité sous l'influence d'un peu de sel ammoniac, à ajouter de l'alcool et de l'acide sulfurique au précipité et à doser l'acide phosphorique au moyen d'un sel ammoniacal de magnésie. Le procédé a fourni des résultats très-satisfaisants à l'auteur.

Quant à la liqueur, qui a été séparée par filtration du phosphate de plomb, on la débarrasse du plomb qu'elle renferme en la faisant digérer avec du carbonate d'ammoniaque additionné d'un peu d'ammoniaque caustique ; on l'évapore ensuite et on traite le reste par de l'acide sulfurique. Après la calcination, on a un résidu de sulfate de lithine exempt de plomb et d'acide phosphorique.

Combinaison double $PhO^5,3LiO + PhO^5,2LiO$. — Ce sel double s'est produit pendant qu'on versait une dissolution de chlorure de lithium dans une dissolution de phosphate ammonique ammoniacal. Le sel cristallin qui se dépose à cette occasion est exempt d'ammoniaque ; il se lave bien avec l'eau froide.

1 partie de ce sel se dissout dans 200 parties d'eau à une température moyenne ; cependant les acides faibles le dissolvent assez bien. Ses dissolutions précipitent les sels d'argent en jaune.

Chauffé, ce sel perd 11,09 pour 100 d'eau et se fritte légèrement. Hydraté, il possède, d'après M. Rammelsberg, la formule

$$2PhO^5+5LiO+3HO.$$

L'eau perdue à 100° s'élève à 7,37 pour 100; à 200°, cette quantité est de 10,3 pour 100.

Le *phosphate monobasique* PhO^5,LiO se produit dans diverses circonstances : 1° en faisant dissoudre le phosphate tribasique dans un peu d'acide nitrique, chassant l'acide libre, d'abord par évaporation au bain-marie, puis par la chaleur directe, reprenant ensuite par l'eau et faisant cristalliser sur l'acide sulfurique.

2° Il se produit encore quand on traite le carbonate de lithine par de l'acide phosphorique en léger excès ; le sel en question se trouve

dans les eaux mères surnageant le phosphate tribasique qui se forme à cette occasion; il s'en sépare par cristallisation.

3° Quand on verse une dissolution neutre d'acétate de lithine dans un excès d'acide phosphorique, il ne se précipite rien; mais quand on réduit en consistance sirupeuse sur l'acide sulfurique, le sel se dépose en cristaux.

Il forme ainsi soit des agrégations en verrues, soit de grands cristaux transparents mais indéterminables : ils sont déliquescents. Leur dissolution est précipitée en jaune par les sels d'argent; le chlorure de barium ne précipite que quand on ajoute de l'ammoniaque.

Il ne perd rien quand on le chauffe à 100°; cependant, à une température plus élevée, il fond dans son eau, se solidifie ensuite et forme enfin un verre limpide déliquescent. Sa dissolution aqueuse précipite les sels d'argent en blanc; le chlorure de barium le précipite également.

L'eau perdue sous l'influence de la chaleur s'élève à 17,32 pour 100.

De sorte que le sel cristallisé peut se représenter par la formule

$$PhO^5,LiO+2HO.$$

49. — Solubilité de la chaux dans l'eau; par M. Wittstein (*Archiv der Pharmacie,* t. CVIII, p. 308).

Il résulte de ce travail qu'à froid 732 parties d'eau de chaux renferment *une* partie d'oxyde de calcium.

Les déterminations faites avec de l'eau de chaux chauffée à l'ébullition sont loin d'être aussi concordantes. D'après une moyenne de deux expériences qui s'accordent peu entre elles, 1 partie de chaux serait soluble dans 1532 parties d'eau bouillante.

50. — Solubilité du fluorure de calcium dans l'eau; par M. Wilson (*Journal für prakt. Chemie,* t. XLVI, p. 114).

Les expériences furent faites avec du spath fluor, pulvérisé et traité préalablement par l'eau distillée, l'eau régale, etc., pour éloigner les substances étrangères. La dissolution fut opérée à 100° C., puis abandonnée en vase clos, pendant plusieurs jours, à une température de 15°. Le fluorure de calcium étant moins soluble à cette

température, il s'est déposé; la liqueur surnageante fut ensuite évaporée.

D'après une moyenne de 11 expériences, le fluorure de calcium n'est pas aussi insoluble dans l'eau à 15° qu'on l'a cru. Il en résulte en effet qu'une *pinte* (0^{litre},568) d'eau distillée à 15° dissout 0^{gr},15 de fluorure de calcium.

L'eau à 15° dissout donc $\frac{1}{26545}$ de son poids de fluorure de calcium.

Ce sel est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude, il s'en sépare par le refroidissement.

Cette propriété peut, jusqu'à certain point, expliquer la présence de ce fluorure dans les tissus des végétaux et des animaux, ainsi que dans les sources minérales.

51. — Sur la composition chimique des os; par M. HEINTZ (*Annalen der Physik und Chemie,* t. LXXVII, p. 267).

Dans ses recherches, M. Heintz se propose de lever les doutes qui existent encore au sujet de la composition du phosphate calcaire des os. Nous pensons qu'un rapide coup d'œil historique sur cette question tant débattue ne sera pas déplacé ici.

Les premières recherches furent faites par Berzélius. Il prit deux parties égales d'os; il en fit dissoudre une dans l'acide nitrique et dans un appareil destiné au dosage de l'acide carbonique. L'autre partie fut calcinée au blanc, puis dissoute dans l'acide chlorhydrique; la dissolution fut précipitée par un excès d'ammoniaque; la liqueur filtrée contenait de la chaux, qu'on précipita par le carbonate de potasse. Le précipité de carbonate de chaux renfermait tout juste autant d'acide carbonique qu'on en avait trouvé par la détermination directe.

De cette expérience, Berzélius conclut que le phosphate de chaux des os devait avoir la même composition que celui qui se précipite quand on traite la dissolution chlorhydrique des os par un excès d'ammoniaque, et la composition de ce précipité, il la formule par :

$$3PhO^5+8CaO$$

qu'il n'a pas vérifiée directement.

Cependant M. Rammelsberg a reconnu (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 323) que quand une dissolution contenant de l'acide

phosphorique est complétement précipitée par un mélange de chlorure de calcium et d'ammoniaque, le précipité ne possède pas toujours, il est vrai, la même composition; mais, d'après une moyenne de 14 déterminations, il ne contient que 45,71 p. 100 d'acide phosphorique, tandis que, d'après Berzélius, il devrait en contenir 48,8 p. 100.

Il semblerait donc que le précipité tribasique se forme toutes les fois que la dissolution renferme plus de chaux qu'il n'en faut pour saturer l'acide phosphorique.

Or, c'est précisément ce qui a lieu quand on précipite par l'ammoniaque une dissolution chlorhydrique de phosphate calcaire des os.

Quelques autres chimistes ont adopté la formule $PhO^5,3CaO$ sans toutefois l'appuyer sur des faits. Ainsi, dans ses recherches sur le développement du système osseux du porc, M. Boussingault calcula ses résultats d'après la formule $PhO^5,3CaO$.

M. Mitscherlich adopte également cette formule.

M. de Bibra, au contraire, est toujours arrivé à la formule $3PhO^5,8CaO$; mais ses analyses ne donnent aucun renseignement positif à cet égard, puisque l'acide phosphorique n'a pas été dosé directement.

On voit par ce qui précède que la formule de ce phosphate est loin d'être établie; pour arriver à des résultats incontestables, M. Heintz a employé une série de précautions que nous allons exposer.

Nous dirons de suite que tous ses dosages s'accordent avec la formule $PhO^5,3CaO$.

Voici la marche qu'il a suivie :

Les pièces les plus compactes de tibias frais furent soigneusement dépouillées du périoste ainsi que de la graisse adhérente, puis enveloppées dans plusieurs doubles de papier à filtrer ; elles furent cassées sur l'enclume. On fit un triage des débris, et on choisit pour l'analyse des fragments de la grosseur d'une lentille, que l'on introduisit dans un nouet de linge fin suspendu dans un cylindre rempli d'eau distillée ; le nouet complétement submergé était fixé dans la partie supérieure. L'eau fut renouvelée toutes les 24 heures, trois jours de suite.

Cette opération avait pour but d'enlever les phosphates alcalins qui pouvaient se trouver dans les os, et qui auraient pu influer sur les

analyses ; ensuite elle devait fournir un moyen de décider si le fer, que les différents chimistes ont rencontré dans les os, devait être attribué au sang que ces derniers renferment, ou si ce métal fait partie constituante des os.

Les os desséchés furent ensuite chauffés à 150° C. ; ils supportèrent cette température sans dégager d'odeur et sans se colorer ; on les réduisit ensuite en poudre que l'on fit sécher à 150° C.

On en fit deux parts dont on prit le poids. L'une d'elles, introduite dans un ballon de verre, fut agitée avec un peu d'eau ; puis on introduisit dans le ballon un tube rempli d'acide chlorhydrique placé de manière à permettre l'écoulement complet de tout l'acide ; enfin on ferma le ballon au moyen d'un bouchon muni d'un tube à chlorure de calcium.

On ne prit le poids de cet appareil qu'après qu'il eût séjourné pendant une heure sur la balance ; ensuite, en l'inclinant convenablement, on fit répandre sur la substance osseuse l'acide chlorhydrique contenu dans le tube. Pour empêcher le chlorure de calcium d'attirer l'humidité de l'air, on adapta un second tube dessiccateur ; puis on fit chauffer le ballon jusque vers l'ébullition, et enfin, après avoir aspiré plusieurs fois, et à des intervalles d'une heure, pour déplacer l'acide carbonique qui remplissait le ballon, on détermina le poids de l'appareil.

On chauffa et on aspira encore plusieurs fois, et chaque opération entraîna une diminution de poids dans l'appareil. M. Heintz n'a pu reconnaître les causes de ces pertes, qui ne pouvaient être dues au dégagement de petites quantités d'acide chlorhydrique, puisqu'elles étaient les mêmes quand on faisait usage d'acide phosphorique. Il pense qu'elles pouvaient provenir du fluor contenu dans les os ; ce fluor, déplacé à l'état d'acide fluorhydrique, forme de l'acide fluosilicique avec la silice du verre, pour produire ensuite de l'acide hydrofluosilicique, en petite quantité sans doute, mais pouvant être entraîné par les vapeurs d'eau.

Quoi qu'il en soit, M. Heintz est toujours parti de la première pesée pour évaluer l'acide carbonique contenu dans la substance.

La seconde partie de poudre d'os fut carbonisée dans un creuset de platine, à une température aussi basse que possible, et le charbon fut épuisé par l'acide chlorhydrique chaud. La dissolution qu'on obtint ainsi ayant été dépouillée de l'acide chlorhydrique libre, par une évaporation convenable, on la neutralisa par le carbonate de

soude; puis on évapora à siccité, après quoi on fit fondre le résidu salin à l'aide d'un chalumeau.

Cette dernière opération était nécessaire pour être sûr qu'on ne dosait absolument que de l'acide phosphorique ordinaire, puisqu'il n'y a guère d'autre moyen pour transformer l'acide pyrophosphorique en acide phosphorique ordinaire.

Après que la masse fondue eut été traitée par l'acide chlorhydrique aqueux, on l'additionna d'ammoniaque en excès et on fit dissoudre le précipité dans l'acide acétique. La dissolution n'a été parfaite que deux fois, le reste du temps on observa toujours un résidu plus ou moins considérable qui fut calciné et pesé à part. Ces résidus paraissent consister en pyrophosphate de chaux.

La dissolution acétique fut précipitée par l'oxalate de potasse et le précipité transformé en carbonate de chaux.

De son côté, la liqueur filtrée dans laquelle on avait précipité la chaux fut additionnée d'ammoniaque en excès, ce qui détermina la précipitation de la magnésie contenue dans les os. On pesa cette base à l'état de pyrophosphate.

Enfin l'acide phosphorique contenu dans la liqueur filtrée fut précipité par la magnésie et l'ammoniaque.

La marche analytique que nous venons d'exposer a conduit M. Heintz aux résultats qui prouvent que la matière terreuse des os contient juste les bases nécessaires pour neutraliser les acides que les os renferment. Ces bases, chaux et magnésie, s'y trouvent à l'état de phosphate $PhO^5,3MO$.

Le fer qu'on a également constaté dans les os n'en fait pas partie constituante, puisqu'il a été enlevé par l'eau.

Dans toutes ces analyses on a rencontré un excès de chaux ; or cet excès provient du fluorure de calcium.

M. Heintz s'est assuré directement de la présence du fluor ; pour cela il a carbonisé de la poudre d'os ; puis il a brûlé le charbon dans un courant d'oxygène, et après avoir mêlé le résidu avec 3 fois son poids de carbonate de soude, il fit fondre le mélange.

La masse fondue céda tout son fluor à l'eau. Après avoir fait évaporer la dissolution, l'auteur traita le résidu par l'acide sulfurique ; l'expérience se fit dans un creuset de platine recouvert d'un verre enduit d'une couche de cire sur laquelle on avait gravé quelques caractères : toutes les parties dénudées furent rongées.

Les os examinés sont ceux de bœuf, de mouton et d'homme.

Ils contiennent sur 100 parties

	Os de bœuf.	Os de mouton.	Os d'homme.	
			I.	II.
Carbonate de chaux...............	10,07	9,42	9,06	9,19
Phosphate de magnésie ($PhO^5,3MgO$).	2,98	2,15	1,75	1,74
» de chaux ($PhO^5,3CaO$).	83,07	84,39	85,62	85,83
Fluorure de calcium..............	3,88	4,05	3,57	3,24

Indépendamment du fer, qui n'est pas essentiel, les chimistes avaient encore signalé la présence des chlorures et des sulfates. M. Heintz n'a pu rencontrer aucune de ces substances dans les os bien lavés qu'il a examinés ; il en est donc de ces substances comme du fer.

Quant à la présence du fluor, on sait qu'elle a été constatée par Berzélius, et plus récemment par M. Frérichs et par M. Erdmann.

52. — Sur l'équivalent du barium ; par M. C. Marignac (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXVII, p. 213).

Dans un travail considérable, que M. Marignac a entrepris sur les sels de cérium, de lanthane et de didyme, il a repris, avec un soin nouveau, l'étude de l'équivalent du barium ; il a cru cette détermination nécessaire avant d'employer le chlorure de barium à la précipitation des sulfates de cérium, de lanthane et de didyme.

Cette recherche forme une étude à part, que nous détachons.

M. Marignac adopte 443,20 pour l'équivalent du chlore et 1349,01 pour celui de l'argent. Il précipite le chlore d'un poids connu de chlorure de barium par une liqueur titrée de nitrate d'argent ; après avoir calculé la proportion d'argent employée, il passe au poids du chlore et de celui-ci au poids du barium.

M. Marignac obtient, par cette méthode, 856,77. Berzélius, le premier, avait basé son calcul sur la précipitation du chlorure d'argent ; il était arrivé au nombre 854,85. M. Pelouze, par une méthode identique à celle de M. Marignac trouvait 858,01.

Nous ajoutons quelques détails intéressants consignés par M. Marignac :

Le chlorure de barium employé pour ces essais avait été purifié de la manière suivante :

A. Chlorure de barium pur, du commerce, redissous dans l'eau bouillante et cristallisé par le refroidissement.

B. Le précédent a été fortement calciné, puis redissous dans l'eau bouillante, soumis à un courant d'acide carbonique, puis filtré et cristallisé.

C. Le précédent, après des lavages prolongés avec de l'alcool suivis d'une nouvelle dissolution et cristallisation.

D. Le précédent, après de nouveaux lavages à l'alcool.

Voici les résultats obtenus :

	ARGENT.	CHLORURE de barium.	CHLORURE pour 100 parties d'argent.	MOYENNE.
A	3,4445	3,3190	96,356	96,354
	3,7480	3,6110	91,345	
	6,3446	6,1140	96,362	
B	4,3360	4,1780	96,356	96,354
	4,8390	4,6625	96,352	
C	6,9200	6,6680	96,358	96,360
	5,6230	5,4185	96,363	
D	5,8435	5,6300	96,346	96,367
	8,5750	8,2650	96,384	
	4,8225	4,6470	96,361	
	6,8460	6,5980	96,377	

L'examen de ces résultats conduit aux remarques suivantes :

1° Les variations que l'on observe entre les divers résultats sont bien plus grandes que celles que l'on obtient lorsqu'on fait des expériences du même genre avec le chlorure de potassium. Cela vient sans doute de ce qu'on peut employer ce dernier à l'état de fragments fondus, ce qui en rend la pesée parfaitement exacte, tandis qu'il est impossible d'obtenir la même exactitude dans la pesée d'un sel pulvérulent qu'il faut dessécher dans un creuset.

2° Toutefois, ces variations sont encore comprises entre des limites assez resserrées, pour que l'on puisse avoir confiance dans l'emploi de cette méthode. Elles ne dépassent pas les limites de l'erreur à laquelle on doit s'attendre toutes les fois que l'on a à peser des corps pulvérulents qu'il faut enfermer dans un creuset ; et la moyenne des résultats de plusieurs expériences doit être très-rapprochée du nombre que l'on aurait dû obtenir. Il est facile de reconnaître

qu'on ne peut calciner le chlorure de barium au rouge vif, sans lui faire perdre du chlore et lui donner une réaction alcaline ; il est vrai que si la calcination se fait à une température inférieure au rouge, le chlorure ne devient pas alcalin, mais la concordance des résultats obtenus dans les expériences précédentes établit encore mieux qu'il est facile de dessécher complétement ce sel sans qu'il se décompose.

3° Si l'on réunit, pour en prendre la moyenne, les résultats des deux dernières séries d'expériences, faites avec le chlorure qui avait subi toutes les purifications nécessaires, on trouve que 100 parties d'argent exigent, pour leur précipitation complète, 96,365 de chlorure de barium, d'où l'on déduit pour l'équivalent de ce sel le nombre de 1299,97, et pour celui du barium 856,77.

53. — Sur le carbonate d'alumine; par M. DANSON (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXII, p. 120).

On admet généralement, qu'en versant un carbonate alcalin dans un sel d'alumine, il se précipite de l'hydrate

$$Al^2O^3,HO.$$

En précipitant une dissolution d'alun par du carbonate d'ammoniaque, il se forme un volumineux précipité, qui, lavé complétetement, fut desséché dans le vide.

Au bout de trois semaines, le produit était parfaitement sec et se présentait sous la forme d'une poudre légère et volumineuse.

D'après l'analyse qu'il en a faite, M. Danson attribue à cette poudre la formule

$$2CO^2+3Al^2O^3+16HO.$$

Dans son *Traité de Chimie*, M. Gmelin parle d'un carbonate de chrome de la formule

$$3CO^2+Cr^2O^3+3aq.$$

54.— Réduction du fer; par M. POUMARÈDE (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 518).

L'auteur rappelle quelques essais précédents sur la précipitation du fer par le zinc au sein des solutions. Il est également parvenu

à réduire le chlorure ferreux par le zinc en vapeur. Le fer ainsi préparé a la forme de cristaux dendritiques, sa densité est de 7,84, et sa pureté est si grande, lorsqu'il a été obtenu dans des cylindres en fonte, qu'il ne décompose pas l'eau, sous l'influence de l'acide sulfurique dilué.

M. Poumarède a réussi en outre à réduire facilement de grandes quantités de fer oxydé ou carbonaté, en le chauffant dans des appareils en fonte, sans qu'il fût au contact du charbon : il se produit d'abord de l'oxyde de carbone, aux dépens de l'air intérieur ; cet oxyde de carbone devient acide carbonique au contact du fer oxydé ; l'acide carbonique est réduit en oxyde de carbone par le charbon, et de proche en proche, la réduction est complète : il se fait en outre un dégagement contraire d'oxyde de carbone.

Voici d'ailleurs, les indications contenues dans la note même de M. Poumarède :

« Si dans un cylindre en fonte, placé verticalement dans un fourneau à réverbère, qui communique par un tube assez long et placé à sa partie supérieure avec l'atmosphère ou avec une série d'autres appareils, on introduit des vases en tôle à fond plat, dans lesquels on a déjà placé une certaine quantité de colcothar ou de fer carbonaté et, entre lesquels on a soin d'intercaler du charbon de bois contenu dans des châssis en toile métallique ou en fil de fer, et qu'on porte ensuite le cylindre à la température rouge, on observe d'abord pendant tout le temps que dure l'opération, un dégagement d'oxyde de carbone, qu'on peut utiliser à d'autres réductions, et lorsque ce dégagement a cessé et que l'appareil est complétement refroidi, on voit en dilatant celui-ci que l'oxyde ferrique ou le fer carbonaté ont éprouvé une réduction complète, et à leur place on trouve du fer à l'état spongieux, non pyrophorique, qui n'indique point la présence du carbone, et qui jouit d'ailleurs de toutes les propriétés d'un fer très-pur. »

55. — Sur les modifications que le sulfate ferreux éprouve à l'air ; par M. Wittstein (*Archiv der Pharmacie,* t. CVIII, p. 110).

On admet que le dépôt qui se forme à l'air dans les dissolutions de sulfate de fer est une combinaison de $SO^3 + 2Fe^2O^3$; d'après les expériences de M. Wittstein ce dépôt serait

$$3SO^3 + 2Fe^2O^3 + 8aq.$$

A cette observation M. Wackenroder ajoute ce fait qu'une dissolution de sulfate ferreux abandonnée à l'air pendant 15 ans, renfermait toujours une certaine quantité de protoxyde de fer.

56. — Observations sur la préparation de l'éthiops martial; par M. DESFOSSES (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XVI, p. 81).

Cette dissertation renferme des détails historiques et pratiques fort intéressants; les essais de l'auteur démontrent que la préparation de l'éthiops et du safran de Mars, par le concours du fer, de l'air et de l'eau, peut être singulièrement abrégée, si l'on fait intervenir une petite quantité d'acide (nitrique, chlorhydrique, acétique) ou même quelques sels alcalins (sulfate de soude ou de potasse).

Le même mélange produit l'éthiops si on l'agite au contact de l'air, ou bien le safran apéritif si on ne l'agite pas.

Un de ces mélanges paraissait composé de la manière suivante :

$$3(Fe^2O^3) + FeO.$$

57. — Formation artificielle d'oxyde de zinc cristallisé; par M. HERAPATH (*Archiv der Pharmacie*, t. CVII, p. 295).

M. Herapath a examiné un échantillon d'oxyde de zinc cristallisé qui s'était déposé dans les cornues d'argile dans lesquelles on a purifié le zinc du commerce.

Cet oxyde constitue des groupements cristallins formés d'aiguilles prismatiques d'un reflet vitreux ou semi-métallique; vues par transparence, elles paraissent tout à fait limpides. Les extrémités seules de ces aiguilles ont pu être mesurées et, d'après la mesure, l'auteur croit pouvoir admettre que la forme primitive de ces aiguilles est un prisme droit rectangulaire.

Nous rappellerons à cette occasion que, depuis très-longtemps, M. Laurent a décrit des prismes d'oxyde de zinc formés dans les mêmes conditions que ceux qui font l'objet du travail de M. Herapath, il a assigné à ces cristaux la forme d'un prisme à base d'hexagone, forme qui a été également observée par d'autres chimistes.

La densité des aiguilles d'oxyde de zinc était de 5,5298; leur dureté de 4,25. La substance de ces aiguilles était friable et d'une cassure conchoïde. Une chaleur blanche était sans action sur leur forme ou leur poids.

L'analyse a fait voir que ces cristaux renferment une quantité as-

sez notable de stannate de zinc formant, en quelque sorte, un noyau dans l'intérieur des aiguilles; car, traitées par un acide, les aiguilles laissaient un résidu cristallin exclusivement formé de ce stannate.

Les aiguilles fournissaient, pour l'oxyde de zinc, des nombres qui oscillaient entre 88,45 et 92,05 pour 100 et un résidu situé entre 11,55 et 7,95 pour 100.

La composition du résidu fournissait 63,392 à 66,265 d'acide stannique et 33,735 à 36,408 d'oxyde de zinc.

58. — Procédé d'extraction du nickel et du cobalt; par M. Louyet (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XV, p. 204).

Le minerai employé dans l'usine de Birmingham provient de la Hongrie; il consiste principalement en sulfarséniures métalliques et renferme habituellement 6 pour 100 de nickel et 3 pour 100 de cobalt. Cependant ses proportions sont assez variables.

On mélange ce minerai avec une petite quantité de carbonate de chaux et de spath fluor, et on chauffe le tout au rouge blanc dans un four à réverbère; la masse fond à cette température élevée; on obtient une masse fluide d'apparence métallique ainsi qu'une scorie qui surnage et que l'on enlève à l'aide d'un ringard. On fait sortir la masse fluide par une ouverture pratiquée dans le fourneau. On l'arrose pour la concasser avec facilité et on la brise en morceaux. L'expérience a prouvé que, si la scorie est de couleur mate, elle contient du fer; si au contraire, sa surface est noire et brillante, elle n'en renferme pas. La masse métallique est broyée en poudre très-fine que l'on calcine ensuite au rouge vif dans un four, en graduant la chaleur pour éviter la fusion et brassant continuellement. Il se volatilise une grande quantité d'acide arsénieux. L'air a libre accès dans la masse, elle s'oxyde et diminue de poids. La calcination qui dure 12 heures environ, est continuée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumée blanche. — Le résidu de la calcination est traité par l'acide chlorhydrique qui le dissout presque entièrement; la liqueur est étendue d'eau, puis on y ajoute un lait de chaux et de l'hypochlorite de chaux (chlorure de chaux) (1), il se forme un précipité que l'on rejette après l'avoir lavé. On fait passer dans la liqueur un

(1) La chaux et l'hypochlorite de chaux sont ajoutés pour précipiter le fer et l'arsenic. L'hypochlorite en peroxydant le fer permet ainsi sa précipitation par la chaux.

courant de gaz sulfhydrique lavé, produit à l'aide du sulfure de fer et de l'acide sulfurique étendu ; on fait ainsi affluer le gaz dans la solution, jusqu'à ce qu'elle en soit saturée. On arrête le courant gazeux lorsqu'en ajoutant de l'ammoniaque liquide à une petite quantité de la liqueur filtrée, il se forme un précipité noir ; s'il n'y avait pas un excès de gaz sulfhydrique, le précipité produit par l'ammoniaque serait vert. Le gaz sulfhydrique détermine dans la liqueur la formation d'un précipité ; on lave celui-ci et, comme il est peu soluble, on fait passer de nouveau le courant de gaz sulfhydrique dans les eaux de lavage ; le précipité est rejeté. On précipite ensuite le cobalt à l'aide d'une solution d'hypochlorite de chaux ; le précipité lavé, séché puis calciné au rouge est considéré comme sesquioxyde de cobalt ; on le livre en partie au commerce sous cette forme, une autre partie est chauffée au rouge blanc ; l'oxyde ainsi traité perd de son poids tout en augmentant de densité et on le vend comme protoxyde de cobalt. La liqueur d'où le cobalt a été séparé est traitée par un lait de chaux, de cette manière, on précipite le nickel à l'état d'hydrate. Cet hydrate est lavé, séché et calciné au rouge ; mêlé ensuite avec du charbon, on le réduit à l'état de nickel en grumeaux par l'action d'une forte chaleur ; ce nickel sert à fabriquer l'argentan. Quant à l'oxyde de cobalt, il est presque entièrement consommé par les fabriques de faïence du Staffordshire. — L'oxyde de cobalt obtenu par cette méthode est d'une remarquable pureté ; il ne contient pas de nickel. Il ne coûte que 85 fr. le kilog., prix extrêmement bas si on considère sa pureté.

Quant au nickel métallique on le vend 35 fr. le kilogramme.

59. Sur les oxydes du cobalt; par M. RAMMELSBERG (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVIII, p. 93).

Les recherches de M. Winkelblech et de M. Beetz nous ont un peu renseignés sur les combinaisons que le protoxyde de cobalt, CoO, forme avec le deutoxyde, Co^2O^3.

La combinaison Co^3O^4 se produit quand on calcine l'oxyde, Co^2O^3 ou l'hydrate de cet oxyde.

La combinaison Co^6O^7 se forme par la calcination à l'air, soit du cobalt métallique, du protoxyde, du carbonate ou de l'oxalate de cobalt. Cette combinaison étant constante, M. Beetz avait proposé de s'en servir pour doser le cobalt métallique.

C'est ce fait qui constitue le but des recherches de M. Rammels-

berg; il précipita des dissolutions de cobalt en ébullition, soit par la potasse, soit par le carbonate de potasse; quand le cobalt était dissous dans l'acide acétique, il le précipitait par l'acide oxalique.

Ces précipités furent ensuite calcinés à l'air ou dans l'oxygène, puis réduits dans un courant d'hydrogène.

Les oxydes ainsi précipités et calcinés ont tous passé à l'état de Co^3O^4; ce résultat diffère de celui obtenu par MM. Beetz et Winkelblech, d'après lesquels l'oxyde calciné serait Co^6O^7.

M. Rammelsberg avait opéré la calcination à l'air sur une lampe à double courant; les deux autres chimistes avaient eu recours à une température bien plus élevée : on voit donc que la température influe beaucoup sur la nature du produit.

Il résulte de là que la combinaison Co^6O^7 ne saurait être appliquée au dosage du cobalt et qu'il faut toujours réduire l'oxyde quelconque en le calcinant dans un courant d'hydrogène.

Les résultats de M. Rammelsberg s'accordent avec ceux publiés depuis longtemps par M. Hess qui avait également obtenu la combinaison Co^3O^4.

A ces faits M. Rammelsberg ajoute quelques résultats qu'il a obtenus en déterminant la densité du cobalt et de quelques-unes de ses combinaisons.

Cobalt métallique obtenu par réduction au moyen de l'hydrogène.

Moyenne de 5 déterminations : 8,9566.

Le métal fondu pèse, d'après	M. Brunner	8,485
»	Berzélius	8,513
»	Tassaert et Haüy	8,538
»	Lampadius	8,7

Oxyde Co^3O^4

Moyenne de 3 expériences : 6,073.

Nickel métallique réduit par l'hydrogène.

Moyenne de 2 pesées : 9,118.

Le *nickel fondu* dans le four à porcelaine pèse :

8,279 d'après Richter.
8,402 » Turte.

Le nickel obtenu en calcinant l'oxalate de nickel et faisant fondre sous une couche de verre :

	8,637 Brunner.
Nickel forgé	8,666 Richter.
	8,932 Turte.

Nickel réduit dans un creuset brasqué :

9,000 d'après Vauquelin et Haüy.
Protoxyde de nickel : 6,661.

60. — Réduction du sulfate de plomb à l'état métallique (*Revue scientifique*, t. XXXIV, p. 53).

On procède de la manière suivante :

100 parties de sulfate de plomb sont mélangées avec 10 parties de sel marin et de l'eau, de manière à former une pâte assez liquide.

On y place des blocs ou des feuilles de zinc métallique, ou bien on recouvre ce dernier d'une couche de mélange salin d'une épaisseur de 3 à 4 centimètres. Bientôt la masse blanche se convertit en une matière grise qui est du plomb métallique imprégné de sulfate de zinc et de sel marin. On la lave, on la fait fondre et on obtient du plomb en saumons très-purs.

On peut encore utiliser le plomb non fondu, mais bien lavé, pour la préparation de la céruse ou de l'acétate de plomb.

61. — Sur l'action que le plomb métallique exerce sur le nitrate de plomb ; par M. Bromeis (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXII, p. 38).

Proust fit le premier la remarque que le plomb métallique se dissolvait dans une dissolution chaude de nitrate de plomb et que, par le refroidissement, il se produisait un sel jaune cristallisant en écailles dont il explique la formation en admettant une désoxydation de l'oxyde de plomb.

En 1812, MM. Berzélius et Chevreul obtinrent également ce sel accompagné d'un autre plus basique, et ils attribuèrent l'oxydation du plomb à l'intervention de l'acide nitrique du nitrate.

A l'occasion de ses recherches sur les acides nitreux et hyponitrique, M. Péligot étudia également cette question, et il fit connaître la composition de 3 sels de plomb pour lesquels il proposa les formules suivantes :

$$AzO^4,2PbO+HO$$
$$2AzO^4,7PbO+3HO$$
$$AzO^3,4PbO+HO.$$

Les résultats du travail de M. Bromeis confirment en grande partie ceux que M. Péligot a obtenus avec les sels de plomb ; de plus M. Bromeis y ajoute quelques combinaisons nouvelles.

La préparation des sels de plomb se fit en général d'une telle manière que la dissolution de nitrate de plomb fut mise dans différentes proportions en contact avec des rognures de plomb ; on donna à ce traitement une durée plus ou moins longue et on opéra constamment dans un ballon spacieux placé dans un bain d'eau bouillante. Il y avait toujours un excès de plomb en présence.

Vers 80° C., il se développait du bioxyde d'azote ; mais plus tard le dégagement diminuait au point qu'on eut de la peine à reconnaître la présence de ce gaz. Le liquide se colore d'abord en jaune, puis cette coloration diminue sans disparaître entièrement. Il se dépose en même temps une grande quantité de carbonate de plomb formé par l'intervention de l'acide carbonique de l'air, du silicate de plomb dû à la silice du verre, et enfin le dépôt renferme encore un autre produit qui paraît être le sel très-basique d'un des acides de l'azote.

A l'exception du sel jaune dont nous avons déjà parlé, il s'en dépose encore d'autres qui sont toujours plus ou moins mélangés et qu'on ne peut séparer qu'avec peine. Si l'on refroidit brusquement, ces sels se déposent sous forme de poudre blanche qui absorbe facilement de l'acide carbonique tant qu'elle est humide. Ils s'effleurissent dans le vide ainsi que sur l'acide sulfurique, mais ils se conservent assez bien du moment qu'ils ont été séchés à l'air.

L'analyse de ces sels a été faite à l'aide d'un procédé imaginé par M. Bunsen, d'après lequel on dose à la fois l'azote, l'oxygène et l'eau. Avec ce procédé on fait une analyse dans 4 heures ; il est vrai qu'il faut pour cela un appareil un peu compliqué, construit de la manière suivante :

Comme premier tube, il y a un tube à chlorure de calcium long de 2 pieds qui précède un second tube de 20 pouces environ, rempli de tournure de cuivre réduit, destiné à fixer l'oxygène de l'air et effilé à l'autre extrémité. C'est par cette extrémité qu'il se relie à un tube de 10 pouces dont le fond est occupé par une nacelle de

platine contenant la substance à analyser; cette nacelle est précédée de tournure de cuivre; puis vient un tube dessiccateur à chlorure de calcium, suivi d'un autre rempli de tournure de cuivre; ces deux tubes sont destinés à fixer l'oxygène et la vapeur d'eau qui proviennent de l'aspirateur.

Cet appareil exige, comme on voit, trois chauffages : deux pour les tubes à cuivre et un pour le tube à nacelle. Ce dernier doit être abrité contre la cendre; c'est ce qu'on réalise en l'entourant de clinquant rempli de poussier de charbon.

Après qu'on a fait sécher le cuivre au bain-marie et que les tubes destinés à le recevoir ont été remplis, on introduit la nacelle pesée, contenant la substance dont le poids est également connu; on ajoute le cuivre desséché et on pèse le tube avec ce qu'il contient, puis on le garnit de clinquant; on pèse également le tube à chlorure de calcium et on le relie avec le précédent.

Pendant ce temps, le tube à cuivre a été chauffé au rouge; on ne le joint aux autres tubes qu'après que toute l'humidité a été chassée. Après cela on fait marcher l'aspirateur à l'aide duquel on fait passer un faible courant d'azote à travers tout le système. Quand l'air est chassé de l'appareil, on chauffe le tube le plus rapproché de l'aspirateur, puis, à l'aide du chalumeau, on fait fondre la partie effilée du tube à nacelle et on fait chauffer ce tube en partant nécessairement du côté tourné vers l'aspirateur.

Après le refroidissement du tube, on interrompt l'appareil au point de jonction du tube à chlorure avec la partie extérieure; on coupe soigneusement la partie scellée, on y fait passer un peu d'air et on pèse le tube à chlorure ainsi que celui à nacelle avec son contenu et la pointe enlevée.

Ce que le tube pèse en moins représente la totalité de l'eau et de l'azote, et comme on connaît l'eau par la pesée du tube à chlorure, on connaît par cela même le poids de l'azote.

Après avoir éloigné le cuivre contenu dans le tube à nacelle, cuivre qui ne doit pas être complétement oxydé, ou mieux encore, après avoir coupé la partie postérieure de ce tube, on pèse la nacelle contenant l'oxyde de plomb. En retranchant du poids de la substance celui de l'oxyde de plomb, de l'azote et de l'eau, on trouve celui de l'oxygène qui s'est fixé sur le cuivre.

Quelque compliqué qu'il paraisse, ce procédé offre le grand avantage de fournir tous les facteurs de la combinaison. Le seul re-

proche qu'on puisse lui faire, c'est que l'azote y soit dépendant de l'eau.

A l'exception du sel de plomb qui se forme en premier par l'action du plomb sur le nitrate de plomb, tous les sels qui ont été analysés conservent leur forme dans l'oxyde qui reste après leur décomposition. Leur dissolution est toujours laiteuse quand elle a été faite avec de l'eau qui n'était pas entièrement privée d'air.

Leur solubilité diminue à mesure que leur base augmente; peu solubles dans l'eau froide, ils se dissolvent mieux dans l'eau bouillante et très-facilement dans l'acide acétique. Une dissolution concentrée de cet acide paraît jaune et laisse déposer un liquide huileux qui devient gluant quand on l'expose pendant quelque temps à la chaleur. L'alcool et l'éther précipitent la dissolution de ces sels : le précipité constitue une poudre jaunâtre. Avec le nitrate de cuivre, elle donne un précipité vert-clair ; avec le nitrate mercureux, un précipité jaune qui ne tarde pas à devenir vert, puis brun sale. Leur réaction est alcaline.

A l'exception du sel à 4 équivalents, tous ces sels se décomposent vers 100°; la destruction commence vers 85° cent. Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés agissent peu à froid.

Ces sels cristallisent tous soit dans le système rhomboïdal droit, soit dans les systèmes obliques.

Hyponitrate de plomb bibasique $AzO^4,2PbO+HO$. —La formule de ce sel a été déterminée par M. Péligot, M. Bromeis la confirme. D'après Berzélius elle serait

$$AzO^3,2PbO+AzO^5,2PbO+2HO.$$

Pour obtenir ce composé il faut opérer à une température aussi basse que possible ; si l'on ne prend pas cette précaution le produit est souillé d'une série de combinaisons basiques : c'est ainsi qu'on a obtenu un sel composé d'après la formule

$$4(AzO^4,2PbO)+AzO^3,2PbO+7HO.$$

Le sel bibasique a été préparé de la même manière que celui examiné par M. Péligot, en faisant chauffer une dissolution de 100 parties de nitrate avec 63 parties de plomb. Il cristallise en lamelles rhomboïdales; c'est le sel décrit en premier lieu par Proust : Berzélius et M. Chevreul le considéraient comme du nitrite de plomb.

1 partie de ce corps se dissout dans 85 parties d'eau à la température ordinaire. A 85° cent. il commence à se décomposer; à une température plus élevée il fond dans son eau de cristallisation, se boursoufle, mais il conserve sa forme si on ne lui enlève son eau que peu à peu; il blanchit dans cette circonstance.

Bien desséché, il ne se décompose pas quand on l'introduit peu à peu dans l'eau bouillante; mais s'il y a du plomb métallique en présence, la décomposition ne tarde pas à se déclarer.

Combinaison $(AzO^5,AzO^4)\ 7PbO + 3HO$. — Ce sel s'est déposé en cristaux durs après qu'on a fait bouillir pendant plusieurs jours, une dissolution de nitrate de plomb sur du plomb métallique. Il possède une couleur orange. L'angle du prisme vertical est de 123°; celui du prisme horizontal est de 63°. Les cristaux se clivent d'après la face horizontale.

Combinaison $2AzO^4 + 7PbO + 3HO$. — Ce sel a été préparé et analysé par M. Péligot; il possède une couleur orangée; on peut l'obtenir également en faisant bouillir une dissolution de

$$AzO^4 + 2PbO + HO$$

avec du plomb.

Les analyses de M. Bromeis confirment celles de M. Péligot.

Une autre combinaison s'est encore produite dans cette occasion; elle se distinguait de la précédente par l'éclat de ses cristaux qui étaient aussi plus riches en facettes. D'après des analyses très-concordantes, M. Bromeis croit devoir lui attribuer la formule

$$AzO^3,3PbO + AzO^4,4PbO + 3HO.$$

Nitrite de plomb bibasique $AzO^3,2PbO + HO$. — Ce sel se produit en petite quantité quand on fait bouillir pendant quelque temps une dissolution de $AzO^4,2PbO + HO$ avec du plomb. Il se dépose alors en mélange avec ce dernier et avec le sel orange; mais il constitue de longues aiguilles prismatiques à base rhombe. Il ne peut être séparé que mécaniquement. Sa couleur est jaune d'or.

Nitrite de plomb tribasique $AzO^3,3PbO$. — Il paraît que ce sel a déjà été obtenu par Berzélius; il cristallise en lamelles rouge brique. Il se forme toutes les fois qu'on fait bouillir pendant quelques heures la dissolution du sel orange avec du plomb. Après le refroidissement, le liquide laisse déposer le sel en question. Tantôt la couleur

est rouge cerise, tantôt elle est verte, tantôt la couleur appartient aux différentes nuances intermédiaires.

En retirant séparément de la masse cristallisée chaque groupement de lamelles, le lavant à la pissette et le faisant sécher rapidement, on l'obtient assez pur. Avec le temps les variétés rougeâtres se ternissent un peu.

Nitrite de plomb quadribasique $AzO^3,4PbO + HO$. — Berzélius s'est déjà occupé de ce sel, concurremment avec M. Chevreul. Ce dernier l'a obtenu avec une couleur incarnat; M. Péligot lui attribue une couleur rose faible; M. Bromeis, enfin, une couleur vert brunâtre. Les cristaux possèdent un éclat soyeux et résistent parfaitement à une température de 150° cent.

62. — Sur l'azoture d'oxyde de plomb; par M. Stammer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 296).

En rendant compte dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 85, de la combinaison que M. Bley considérait pour de l'azoture d'oxyde de plomb, nous avons exprimé nos doutes sur la justesse de cette opinion.

M. Stammer démontre aujourd'hui que ce prétendu azoture n'est qu'un mélange d'oxyde de plomb et de minium, et que l'azote, que M. Bley en a obtenu, provient tout simplement d'un peu d'air interposé.

63. — Sur quelques combinaisons de l'acide borique avec l'oxyde de plomb; par M. Herapath (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 225).

Borate neutre de plomb, BO^3,PbO. — On prépare ce sel en faisant digérer, pendant douze heures, avec de l'ammoniaque concentrée, le précipité blanc pesant, que l'on obtient en décomposant une dissolution de biborate de soude par la dissolution d'un sel neutre de plomb.

On obtient encore ce borate quand on précipite incomplétement de l'acétate basique de plomb par du biborate de soude, ou bien encore en sursaturant d'ammoniaque la dissolution acide de l'un des sels qu'on va décrire.

Le borate de plomb neutre constitue une poudre blanche, pesante, cristalline, presque insoluble dans l'eau, et ne se dissolvant pas du tout dans l'alcool, mais il se dissout facilement dans l'acide ni-

trique ou acétique faibles; l'ammoniaque le sépare de nouveau de ces dissolutions. Les acides sulfurique et chlorhydrique le décomposent aisément; il en est de même d'une dissolution bouillante de potasse ou de soude. Au chalumeau il se gonfle, abandonne de l'eau, devient opaque et se transforme dans un verre transparent de 5,5984 de densité. Il se réduit sur le charbon, et la masse fondue renferme beaucoup de parcelles métalliques.

Entre 115° et 130° il commence par perdre de l'eau; de 230° à 260° il devient anhydre sans changer de couleur.

Le *sesquiborate de plomb*, $3BO^3 + 2PbO,4HO$, s'obtient quand on précipite une dissolution bouillante de nitrate de plomb avec un grand excès de biborate de soude.

Ce sel a été considéré jusqu'ici comme formé de $3BO^3 + 2PbO$; d'après les analyses de M. Herapath, il devrait être représenté par

$$3BO^3 + 2PbO + 4HO.$$

C'est une poudre blanche qui possède tous les caractères du précédent sel.

Entre 180° et 200°, il perd 2 équivalents d'eau et alors il devient $3BO^3 + 2PbO + 2HO$.

Borate acide de plomb $2BO^3,PbO + 4HO$. — Quand on introduit l'un des précédents sels dans une dissolution concentrée d'acide borique, il se forme une poudre blanche amorphe qui constitue le borate acide. Il est très-peu fusible au chalumeau.

Nitroborate de plomb. — En plaçant l'un des sels précédents dans de l'acide nitrique moyennement concentré, il se dissout et dépose, par une concentration convenable, des cristaux brillants qui deviennent opaques à 120° en perdant de l'eau et un peu d'acide nitrique. En élevant la température, on observe un abondant dégagement de vapeurs nitreuses; le résidu constitue un verre incolore.

Les résultats analytiques obtenus avec ce sel sont peu concordants; provisoirement M. Herapath lui donne la formule

$$AzO^5,PbO;\ BO^3,PbO + HO.$$

Chloroborate de plomb, $BO^3,PbO;\ ClPb + HO$. — Ce composé double s'est formé accidentellement, M. Herapath, ayant voulu préparer du borate de plomb en précipitant une dissolution chaude

de borate acide de soude par une dissolution de chlorure de plomb; après un lavage convenable le précipité constituait le chloroborate, qu'on a obtenu pur.

Au microscope on reconnaît que ce sel est formé d'aiguilles nacrées.

L'eau froide ne modifie pas ce sel; mais l'eau bouillante le décompose dans ses sels constituants; il est insoluble dans l'alcool. L'acide nitrique faible le dissout et le décompose aisément; il se sépare du chlorure de plomb qui se dépose en longues aiguilles.

Chauffé entre 150° et 180°, le chloroborate de plomb perd 3,59 p. 100 d'eau, et devient anhydre; chauffé au rouge, il jaunit pour redevenir incolore par le refroidissement. Chauffé sur le charbon, il dégage des vapeurs blanches; la couleur se rembrunit et ressemble à celle du soufre fondu. Par le refroidissement la perle se prend dans un verre à cristallisation radiée.

64. — Examen comparatif des différents modes de préparation de l'iodure de plomb; par M. Huraut (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XV, p. 34).

L'auteur a mis en pratique les différentes méthodes de préparation qui ont été proposées; il conclut :

« Que dans la préparation de l'iodure de plomb, le nitrate de plomb, en raison de la plus grande quantité de produit qu'il précipite, est plus économique, malgré son prix plus élevé que l'acétate, et doit toujours lui être préféré quel que soit le procédé que l'on mette en usage.

« Que le procédé par l'iodure de calcium est le plus avantageux au point de vue de la quantité et de la qualité du produit.

« Que les deux procédés, par l'iodure de fer et par l'iodure de zinc, donnant un produit également beau, et pour ainsi dire aussi abondant, il est à peu près aussi indifférent d'employer l'un ou l'autre de ces procédés. Que le procédé, par l'iodure de sodium, ne présente aucun avantage; que celui par l'iodure de potassium est le moins économique, parce que l'iodure potassique coûtant aussi cher que l'iode, à l'aide duquel on prépare habituellement, presque sans perte, et à peu de frais, les autres iodures, fournit, à poids égal, près d'un quart d'iodure plombique de moins. Qu'en effet, on éprouve une perte de 10 p. 100 environ, lorsqu'on fait usage, pour préparer l'iodure de plomb, d'acétate de plomb et d'iodure de po-

tassium ; mais que l'on peut éviter la majeure partie de cette perte en remplaçant l'acétate de plomb par le nitrate, ou bien encore en versant dans la liqueur surnageant l'iodure de plomb, une quantité suffisante d'acide nitrique pour décomposer l'acétate de potasse qu'elle renferme.

« Enfin que le procédé par l'iodure double de potassium et de plomb, quoique rendant plus de produit que tous les autres procédés, est moins avantageux cependant, soit à cause de l'iodure de potassium qu'il nécessite, soit à cause de la qualité médiocre de l'iodure qu'il fournit. »

65. — Considérations sur le poids atomique du cuivre et sur quelques composés de ce métal ; par M. Persoz (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXV, p. 257). Même sujet par M. Kuhn (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVIII, p. 81.)

L'auteur a eu principalement pour objet de rappeler la théorie des combinaisons successives qu'il a exposées, dans le temps, avec un certain éclat. Il y revient aujourd'hui avec la même ferveur ; on en jugera par les conclusions que nous croyons utile de placer au début même de cette analyse très-sommaire :

« En 1832, dit M. Persoz, nous posâmes en principe et en fait que si l'acide arsénieux s'oxydait, il devait se sulfurer ; que si l'acide phosphoreux s'oxydait, il devait se sulfurer ; que si le phosphore s'oxydait pour former les acides phosphoreux et phosphorique, ce même phosphore devait se sulfurer pour former les sulfides phosphoreux et phosphorique ; que si le chloride phosphoreux se chlorurait pour former le chloride phosphorique, ce même chloride devait se sulfurer, et qu'en étudiant les composés dans toutes les phases de leur génération, on découvrait des lois de condensation simples et les mêmes pour tous. Ce qui parut alors hasardé est depuis longtemps une vérité ; aujourd'hui nous allons plus loin : nous faisons dépendre les propriétés statiques des composés, des circonstances mêmes où ils ont pris naissance.

« Dans ce travail nous avons cherché à établir que les sels cuivriques éprouvent des doubles décompositions en présence d'un grand nombre de sels, et spécialement des sulfates potassique, sodique, et des chromates de même base.

« Qu'au nombre des produits de ces doubles décompositions, on obtient du sulfate tricuivrique $SO^3,3CuO + 2HO$, et du chromate tricuivrique $CrO^3,3CuO+2HO$.

« Que ces doubles décompositions, qu'on est forcé d'envisager comme anomales quand on considère les sels cuivriques comme on l'a fait jusqu'ici, cessent de l'être et peuvent être prévues quand on étudie les composés cuivriques au point de vue du principe des combinaisons binaires successives.

« Que le chromate tricuivrique est décomposé par la chaleur et transformé en chromite cuivrique ayant pour formule $CrO^3,2CuO$, alors même qu'il y a excès d'oxyde cuivrique mélangé, celui-ci s'enlevant facilement par le chloride hydrique qui n'attaque point le chromite.

« Que le nitre pur, fondu avec les sels cuivriques, les phosphates exceptés, est le meilleur agent qu'on puisse employer pour isoler et doser l'oxyde cuivrique.

« Enfin, que la réaction du sulfate potassique ou sodique sur le sulfate cuivrique peut être avantageusement appliquée au traitement de certains minerais de cuivre et de cobalt. »

D'après M. Kuhn, le mémoire de M. Persoz renferme autant d'erreurs que d'assertions; afin de mettre le lecteur à même de juger nous produirons la réfutation dans l'ordre des conclusions que nous venons de transcrire.

D'abord le fait de la décomposition des sels de cuivre, par le sulfate de potasse, est établi depuis très-longtemps. (Voir entre autres *Annuaire de Chimie*, 1848, p. 82.) M. Kuhn, conteste formellement au sulfate de soude, la faculté décomposante que M. Persoz lui attribue si gratuitement.

Le sulfate $SO^3+3CuO+2HO$, n'existe pas ; Berzélius qui, le premier, a décrit ce sel, a mis plus tard son existence en doute; et, d'ailleurs, M. Kuhn n'a jamais pu l'obtenir, mais à sa place il a constamment vu apparaître un sel basique de la formule

$$SO^3,KO+3(SO^3,4CuO).$$

Quant au point de vue du *principe des combinaisons binaires successives*, il en est comme d'une foule d'autres points de vue qu'on généralise avec complaisance, parce qu'ils permettent d'interpréter, tant bien que mal quelques faits isolés.

Dans le courant de son mémoire, M. Persoz a rappelé ce qu'il croit être des irrégularités propres aux sels de cuivre. Ainsi, la

cristallisation, en toute proportion du sulfate ferreux, à 7 équivalents d'eau, avec le sulfate de cuivre à 5 équivalents d'eau ; ainsi la précipitation d'un oxysulfure de cuivre lorsqu'on verse un sulfure alcalin dans un sel de cuivre ; ainsi encore la décomposition du sulfate de cuivre neutre en sel basique lorsqu'on ajoute à sa solution du sulfate de potasse.

M. Persoz ignore, qu'en cristallisant avec le sulfate ferreux, le sulfate de cuivre fixe 7 équivalents d'eau tout comme ce dernier. Il ignore qu'en présence de l'eau, les monosulfures alcalins se décomposent en sulfhydrates et oxydes ce qui explique parfaitement la formation de l'oxysulfure de cuivre. Quant à la troisième *irrégularité,* la décomposition du sulfate de cuivre en sel basique, il ne la considérera plus comme particulière aux sels de cuivre quand il saura que le sulfate ferrique se décompose encore plus aisément que le sulfate cuivrique et que cette décomposition a lieu, même avec les sulfates de soude et d'ammoniaque.

On désirerait, malgré l'étendue du travail de M. Persoz, plus de détails sur quelques-uns des faits qu'il rapporte. En parlant de la précipitation du sulfate de cuivre par le sulfure de potassium, il assigne à l'oxydosulfure précipité la formule Cu^2SO. Comment M. Pelouze a-t-il pu représenter le même composé par $CuS,5CuO^2$? Si M. Pelouze a commis une erreur d'analyse aussi énorme, il ne suffit pas, pour la rectifier, d'une assertion placée en courant. Cela est d'autant plus nécessaire que M. Persoz insiste, ailleurs, très-longuement sur les résultats incorrects fournis par M. Gerhardt tant dans l'analyse des sulfates de cuivre que dans celle des chromates. Il ne fallait pas mettre moins de soin à réfuter M. Pelouze que M. Gerhardt.

Quant à la réaction du sulfate de potasse sur le sulfate de cuivre, voici les indications que donne M. Persoz : Lorsqu'on porte à l'ébullition une dissolution saturée de sulfate de potasse (soit 210 grammes dans 1^{litre},5 d'eau), et chargée d'une certaine quantité de sulfate de cuivre (soit 150 grammes dans 1^{litre},2 d'eau), le mélange devient en quelques instants extrêmement acide, et donne naissance à un précipité très-dense qui s'attache au fond du vase.

Ce précipité vert, cristallin, est encore plus abondant si les liqueurs sont plus concentrées. En le lavant à l'eau froide, l'exprimant et le séchant au bain-marie, il a pour composition :

$$SO^3,KO;3SO^3,4CuO,4HO.$$

Les eaux mères concentrées laissent déposer

$$SO^3,KO; SO^3,CuO,6HO,$$

et finalement du bisulfate de potasse.

Le sulfate double à équivalents égaux d'oxyde de cuivre et de potassium jouit de la propriété de se dissoudre dans l'eau, sans que l'ébullition l'y décompose, ou bien encore d'y former un trouble qui est produit par le sulfate de potasse et de cuivre avec excès d'oxyde de cuivre :

$$SO^3,KO; 3SO^3,4CuO,4HO.$$

Ce sont deux états différents du même sel que l'auteur est parvenu à reproduire à volonté.

Ainsi, quand on mélange deux équivalents de sulfate de cuivre, deux équivalents de sulfate de potasse et un équivalent d'acide sulfurique, on retire toujours par l'évaporation du sulfate cupricopotassique, qui peut être dissous dans l'eau et cristallisé à plusieurs reprises, sans altération. Mais lorsqu'on met une solution du sel précédent, saturée à l'ébullition, en contact à $+ 50°$ ou $55°$, soit avec du sulfate de potasse, soit avec du sulfate de cuivre triatomique, il se dépose par le refroidissement un sel de forme cristalline, identique avec celui qui lui a donné naissance, mais qui ne jouit plus de la propriété de se dissoudre dans l'eau bouillante. Il est évident qu'il y a là une quantité minime, soit d'oxyde, soit d'acide en excès, qui occasionne la différence. Néanmoins, cette quantité ne paraît pas susceptible de se reconnaître à l'analyse.

En maintenant à l'ébullition pendant plusieurs heures, le sulfate double de potasse et de cuivre basique; par exemple, 15 grammes de sel dans un litre d'eau, et en terminant par des lavages à l'eau bouillante, on obtient un produit de 3 à 7 grammes, qui, séché, se représente à l'analyse par :

$$SO^3,3CuO,2HO.$$

M. Persoz assimile la décomposition du mélange de chromate de potasse et de sulfate de cuivre, à celle où l'on emploie le sulfate de potasse.

Seulement, le composé qui aurait pour formule

$$CrO^3, KO; 3CrO^3, 4CuO + aq.$$

ne se produit pas, mais on arrive, par un épuisement complet, à l'aide de l'eau bouillante, à un chromate triatomique :

$$CrO^3,3CuO,2HO.$$

66. — Chrômate de cuivre et de potasse; par M. KNOP (jeune) (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXX, p. 52).

Cette combinaison se présente en poudre brune, brillante au soleil, formée de tables hexagonales microscopiques, transparentes. Elle est à peu près insoluble dans l'eau. L'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque la dissolvent en se colorant en vert foncé. Une dissolution pareille saturée à chaud laisse déposer des prismes brillants, vert virant au jaune d'or, qui paraissent constituer le chromate de cuivre ammoniacal de M. Malaguti.

Le chromate double de cuivre et de potasse se forme immédiatement quand on verse une dissolution de bichromate de potasse sur de l'hydrate de cuivre récemment précipité. On l'obtient encore quand on fait un mélange de dissolution de sulfate de cuivre et d'un excès de bichromate de potasse, et qu'on ajoute de la potasse caustique. Le précipité qui se forme est d'abord d'une couleur assez légère, mais bientôt il devient cristallin et se fonce.

L'analyse de ce sel a conduit à la formule

$$CrO^3,3CuO+CrO^3,KO+3HO.$$

67. — Phosphorescence de l'arsenic; par M. SCHOENBEIN (*Archiv der Pharmacie*, t. CVIII, p. 166).

En chauffant, avec une lampe à esprit-de-vin, de l'arsenic renfermé dans un petit ballon, ce métalloïde acquiert la propriété de luire dans l'obscurité en même temps qu'il développe l'odeur alliacée caractéristique.

68. — Observations sur le chlorure d'antimoine; par M. LAROQUE (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* t. XV, p. 161).

L'auteur rappelle d'abord les expériences de Vauquelin et de Sérullas sur le même sujet ; ensuite il établit très-nettement que le sulfure d'arsenic qui accompagne le sulfure d'antimoine n'est pas attaqué par l'acide hydrochlorique. Le sulfure d'arsenic semble disparaître par la concentration, parce qu'il se dissout dans le chlorure d'antimoine très-concentré. Mais si l'on distille ce dernier

pour obtenir le beurre d'antimoine, le sulfure d'arsenic se volatilise le premier et forme, dans le récipient de l'appareil distillatoire, une pellicule d'un jaune orangé; le beurre d'antimoine, qui distille plus tard, est incolore et parfaitement exempt d'arsenic. C'est cette seconde portion qu'il faut employer pour agir avec du beurre d'antimoine pur, et surtout pour préparer la poudre d'algaroth.

69. — Action de l'hyposulfite de soude sur le chlorure d'antimoine; par M. Strohl (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XVI, p. 11). — **Même sujet;** par M. Pettenkofer (*Dingler's polytechnische Journal*, 113, p. 216).

L'hyposulfite de soude réagit lentement à froid, et subitement à chaud sur le protochlorure d'antimoine : il se forme une croûte rouge cramoisi, que l'on sépare des liqueurs où elle a pris naissance, en la recueillant sur un filtre et la lavant à l'eau froide.

Suivant M. Strohl, ce corps renferme

$$SbS^3, Sb^2O^3$$

Il constitue une poudre cramoisie d'un aspect velouté; il est inaltérable à l'air et à la lumière. A chaud, il se comporte comme le kermès, il fonce en couleur et finit par donner une masse noire d'oxysulfure.

L'acide chlorhydrique dissout cette poudre en en dégageant de l'hydrogène sulfuré.

Dans ses recherches, sur la fabrication de la soude artificielle, M. Unger a eu occasion de faire une observation analogue à la précédente; il considérait cette poudre cramoisie comme composée d'après la formule

$$Cl^3Sb + S^3Sb.$$

Un peu plus tard, M. Pettenkofer a préparé le même corps avec l'émétique et l'hyposulfite de soude, en faisant bouillir avec un peu d'acide chlorhydrique.

La préparation de cette poudre ne réussit bien que quand on opère sur de petites quantités.

Dans tous les cas, le cinabre d'antimoine ne peut avoir la composition que M. Strohl lui assigne, car M. Pettenkofer en a retiré du chlorure d'antimoine par distillation.

70. — Observations sur le kermès minéral; par M. Derouen (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* t. XV, p. 5).

L'auteur passe en revue les différentes méthodes de préparation du kermès et tire, de ses épreuves comparatives, des conclusions que nous reproduisons.

« 1° Le procédé de Cluzel est celui qui fournit le kermès le plus beau d'apparence et le plus pur, après le kermès préparé au moyen des monosulfures.

« 2° Les procédés de Berzélius et de Baumé le donnent presque aussi beau, mais il contient toujours une grande quantité d'oxyde d'antimoine libre.

« A part ces inconvénients, ces méthodes devront être préférées toutes les fois qu'on voudra préparer du kermès rapidement et en grande quantité.

« 3° Le procédé par les monosulfures est celui qui donne le kermès le plus pur, mais il n'est pas praticable dans le commerce, et le produit obtenu n'a pas une apparence aussi agréable que celui qui est préparé par les méthodes précédentes.

« 4° Toutes les fois qu'on voudra obtenir un kermès exempt d'oxyde d'antimoine, il faudra opérer par la voie humide et employer un grand excès de carbonate alcalin.

« 5° Les pharmaciens qui voudraient suivre le procédé de M. Liance pourront très-avantageusement remplacer la calcination de la bourre par un sulfure alcalin préparé avec les proportions ci-dessus indiquées.

« 6° Enfin, pour que le kermès (ou sulfure d'antimoine hydraté) puisse se former, il est nécessaire, quel que soit le procédé suivi, qu'il se forme d'abord un sulfo-antimoniate de sulfure alcalin, et que le sulfosel soit décomposé par l'acide carbonique de l'air, ou tout autre acide faible, en kermès et carbonate alcalin, ou tout autre sel contenant l'acide qui a déplacé le sulfure d'antimoine du sulfoantimoniate.

« Comme on le voit, les kermès du commerce, préparés par les procédés connus jusqu'à ce jour, ont des compositions bien différentes, et il serait à désirer que des médecins fissent des essais thérapeutiques pour décider quel est celui dont les effets seraient les plus efficaces et les plus constants. »

71. — Sur le titane; par M. Woehler (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 505).

Nous reproduisons en entier cette note d'une précision et d'une clarté parfaites :

« On avait cru jusqu'à présent que les cristaux cubiques du titane qu'on rencontre assez souvent dans les scories de hauts fourneaux, étaient du titane métallique : je viens de reconnaître que ces cubes sont formés de cyanure et d'azoture de titane ; ils contiennent 18 pour 100 d'azote et 4 pour 100 de carbone, et ont pour formule

$$TiC^2Az + 3Ti^3Az \text{ ou } (TiCy + 3Ti^3Az).$$

» J'ai constaté que le titane obtenu par la méthode de M. H. Rose, est un azoture de titane contenant 28 pour 100 d'azote ; la formule est Ti^3Az^2.

« Les cristaux cubiques fondus avec de l'hydrate de potasse donnent naissance à du gaz ammoniac.

« Ces mêmes cristaux chauffés dans un courant de chlore produisent un chloride titanique liquide et un corps cristallisé très-volatil, qui est une combinaison de cyanide et de chloride de titane : ce dernier corps peut être obtenu directement en mettant en contact le chloride de titane avec du chlorure de cyanogène gazeux : le gaz est absorbé sans dégagement de chaleur.

« En chauffant les cubes jusqu'au rouge dans un courant de vapeur d'eau, celle-ci est décomposée, on obtient du gaz hydrogène comme l'avait déjà annoncé M. Regnault ; mais il se produit, en outre, de l'ammoniaque et de l'acide hydrocyanique. L'acide titanique qui reste présente la même forme octaédrique que l'anatase ; c'est de l'*anatase artificiel.*

« J'ai réussi à former les cristaux cubiques en chauffant au feu de forge un mélange d'acide titanique et de cyanoferrure de potassium.

« Quant à l'azoture simple on l'obtient très-facilement en chauffant jusqu'au rouge l'acide titanique dans un courant de gaz ammoniac, de cyanogène et d'acide cyanhydrique. Ce corps se présente toujours avec un éclat métallique remarquable. Par ce même procédé j'ai pu obtenir les azotures de plusieurs autres métaux dont je m'occupe en ce moment. »

72. — Recherches sur le titane et ses combinaisons; par M. Demoly (*Revue scientifique*, t. XXXIV, p. 325).

L'auteur analyse d'abord le rutile et assigne au minerai dont il s'est servi la composition suivante :

	1.	2.	3.
Oxyde de titane......	96,41	96,45	96,43
» de fer........	1,63	1,62	1,62
» de manganèse..	0,13	0,14	0,11
Silice..............	1,83	1,79	1,84

Le chlorure de titane qui a servi aux expériences était retiré directement du rutile ; le minerai, réduit en poudre fine et mêlé de son poids de charbon calciné, était introduit dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, à travers lequel on dirigeait un courant de chlore.

Le chlorure de titane, distillé à plusieurs reprises sur un amalgame de mercure et de potassium, a été saturé par du gaz ammoniac, et le composé blanc qui se forme a été décomposé à chaud dans un courant de gaz ammoniac. Le titane, ainsi isolé, a été combiné directement au chlore, et ce nouveau chlorure a servi à la détermination de l'équivalent.

M. Demoly indique les précautions qu'il a prises pour obtenir un bichlorure de titane parfaitement sec ; puis il use de ce dernier produit pour déterminer l'équivalent du métal ; il s'arrête au nombre 350.

M. H. Rose indique..............	303,686
— Dumas......................	353,554
— Liebig......................	306,642
— Mosander....................	295,810
— Pierre......................	314,700

Ces nombres si différents obtenus par des chimistes très-recommandables, donnent à penser que le titane n'était pas également purifié. M. Demoly a redouté avec raison la présence du chlorure de silicium, qui eût abaissé le chiffre de l'équivalent ; mais il ne paraît pas qu'il ait pris le même soin à écarter l'élément qui élèverait beaucoup l'équivalent.

L'acide *titanique* s'obtient en traitant par l'ammoniaque l'acide titanique dissous dans les acides forts. Il se fait un précipité gélatineux qu'on lave à l'eau froide.

Cet acide fortement chauffé devient jaunâtre et prend un éclat assez vif ; calciné au rouge, il devient phosphorescent comme l'oxyde de chrôme. Après cette calcination, il est insoluble dans les acides et constitue l'acide métatitanique.

L'acide titanique abandonné au contact de l'air jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids, renferme encore cinq équivalents d'eau : $TiO^2,5HO$.

Desséché dans le vide ou bien chauffé à $+140°$, il devient

$$TiO^2,2HO \text{ (1)}.$$

Dans ce dernier état d'hydratation, il est devenu insoluble dans les acides et ressemble en tout point à l'acide métatitanique.

Les titanates rappellent les stannates par leur mode de préparation, par leur solubilité et leur cristallisation.

Le titanate de potasse cristallise en prismes incolores : il est très-soluble dans l'eau et contient :

$$TiO^2,KO,4HO.$$

Le titanate de soude est aussi soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool ; il renferme :

$$TiO^2,NaO,4HO.$$

Acide métatitanique. L'auteur se range à l'opinion de M. H. Rose, qui considère que la combinaison TiO^2 joue toujours le rôle d'acide ; il donne le nom d'acide métatitanique à la modification insoluble dans tous les acides, sauf l'acide sulfurique concentré.

Cet acide diffère encore de l'acide titanique en ce qu'il ne manifeste aucune phosphorescence lorsqu'on le calcine ; il devient blanc en refroidissant, après avoir pris à chaud la couleur jaune citron.

On le prépare, soit en précipitant par l'ébullition l'acide titanique

(1) Toutefois ces différents hydrates sont indiqués, dans le mémoire de l'auteur, par des nombres très-incorrects ; il se peut que ce soit une faute de typographie.

dissous dans l'acide sulfurique, soit en calcinant au rouge l'acide titanique ordinaire.

Séparé par l'ébullition d'une liqueur acide et séché dans un courant d'air sec, ou dans le vide, ou bien encore dans l'air à 140°, il retient de l'eau et s'exprime par :

$$3TiO^2+2HO.$$

Les métatitanates ne cristallisent pas et sont insolubles. Le sel de potasse s'obtient en précipitant par le carbonate de potasse la dissolution d'acide titanique dans l'acide hydrochlorique.

Il renferme

$$(3TiO^2+2HO),KO.$$

Les sels de soude et de potasse sont aussi formés par 3 molécules de TiO^2.

L'acide métatitanique est donc un acide triatomique; il est en outre remarquable que ses deux équivalents d'eau persistent dans le sel de potasse. Il est probable que le groupement tout entier $3TiO^2+2HO$ tend à persister dans les combinaisons. C'est un point de vue auquel M. Demoly aurait dû donner du développement.

L'auteur termine par l'indication de plusieurs combinaisons du chlorure de titane.

Avec l'eau il forme une masse cristalline $TiCl^2$, 5HO

Dans le vide, cette combinaison devient :

$$TiCl^2,2HO.$$

Ce chlorure forme aussi des chlorures doubles avec les chlorures électro-positifs.

Avec l'éther, la combinaison cristallise ; elle renferme :

$$TiCl^2+2C^4H^5O.$$

Avec l'alcool, l'union se fait par le contact des deux liquides refroidis; c'est d'abord une liqueur sirupeuse que l'on redissout dans l'alcool, et dont on obtient la cristallisation; on y trouve :

$$TiCl^2+2C^4H^6O^2.$$

73. — Sur les poids atomiques du cérium, du lanthane et du didyme; par M. Marignac (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 209).

L'extraction des oxydes de cérium, de lanthane et de didyme mélangés dans la cérite n'offre aucune difficulté. M. Marignac indique le procédé suivant comme expéditif et économique :

Le minéral est pulvérisé, puis mélangé dans une capsule de porcelaine avec de l'acide sulfurique, de manière à en faire une pâte épaisse. Si l'on chauffe ce mélange, une vive réaction se manifeste bientôt, sa masse s'échauffe beaucoup et blanchit, une partie de l'acide sulfurique se réduit en vapeur, et au bout de quelques minutes il ne reste plus qu'une poudre blanche et sèche. On l'introduit dans un creuset de terre que l'on chauffe longtemps à une température inférieure au rouge, mais suffisante pour chasser la plus grande partie de l'acide en excès.

Ensuite on laisse refroidir, puis on délaye cette poudre dans de l'eau froide, en ayant soin de ne l'y ajouter que par petites portions et en agitant l'eau, de manière que celle-ci ne s'échauffe point et que la poudre ne s'agglomère pas. Les sulfates se dissolvent et laissent un résidu composé essentiellement de silice colorée en rouge par l'oxyde de fer. On filtre la dissolution, puis on la porte à l'ébullition, ce qui en précipite la plus grande partie des sulfates de cérium, de lanthane et de didyme à un état de pureté déjà assez grand.

Lorsqu'on s'est procuré de la cérite en quantité un peu considérable, il ne vaut pas la peine de rechercher ce qui peut rester, soit dans le résidu inattaqué, soit dans les eaux mères décantées des sulfates précipités par l'ébullition.

On procède ensuite à la purification des sulfates et à l'extraction des oxydes mélangés par quelqu'une des méthodes que l'on trouve indiquées dans tous les traités de chimie, et qu'il serait inutile de répéter ici.

Quant à la séparation des trois oxydes contenus dans le mélange, on ne peut ajouter grand'chose à ce que nous ont appris à ce sujet les beaux travaux de M. Mosander.

La séparation de l'oxyde de cérium est de beaucoup la plus facile; on sait que le procédé de M. Mosander consiste à dissoudre les oxydes mélangés dans l'acide nitrique, à évaporer à siccité et calciner le résidu, et à le traiter par l'acide nitrique étendu d'environ

cent fois son poids d'eau, qui dissout les oxydes de lanthane et de didyme. Cette méthode réussit très-bien, et peut même servir à une séparation analytique assez exacte de l'oxyde de cérium. Seulement, une précaution indispensable pour le succès de l'opération, c'est d'éviter la présence de l'acide sulfurique qui accompagne souvent les oxydes lorsqu'ils ont été obtenus en précipitant les sulfates par l'ammoniaque ou la potasse ; on peut, dans ce but, ajouter peu à peu du nitrate de baryte dans la dissolution des nitrates, jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique soit précipité.

Du reste, quand on se propose seulement d'obtenir de l'oxyde de cérium pur, et non d'extraire la totalité de celui que renferme le mélange, il est bon, après avoir traité les oxydes par de l'acide nitrique très-étendu, de faire digérer le résidu avec de l'acide plus concentré pour enlever les dernières traces de lanthane et de didyme, qui se dissolvent avec une petite quantité d'oxyde de cérium. Dans tous les cas, on ne doit pas s'en tenir à ce premier traitement ; il faut redissoudre l'oxyde de cérium ainsi obtenu, le précipiter par le carbonate ou l'oxalate d'ammoniaque, laver et calciner le précipité, que l'on traite de nouveau par l'acide nitrique.

Lorsque l'oxyde de cérium est pur, il devient si difficilement soluble dans les acides par la calcination, qu'il est presque impossible de le redissoudre, soit par l'acide nitrique, soit par l'acide chlorhydrique, même à l'aide d'une ébullition prolongée. Il faut alors le traiter par l'acide sulfurique concentré, qui le transforme très-facilement en sulfate cérique.

L'oxyde calciné, traité par l'acide sulfurique, se transforme en une masse jaune de sulfate céroso-cérique. Ce sulfate se dissout bien dans l'eau à la faveur d'un assez grand excès d'acide sulfurique ou d'acide nitrique ; sa liqueur est d'un jaune rougeâtre foncé. On la laisse s'éclaircir complétement par le repos, puis on décante le liquide clair, et, en l'étendant d'une grande quantité d'eau, on en précipite la plus grande partie du sulfate céroso-cérique à l'état d'une poudre jaune presque entièrement insoluble dans l'eau. On peut soumettre ce sous-sel à des lavages prolongés, et enlever ainsi les sels étrangers qui pourraient y être mélangés. Il est facile ensuite de le transformer en sulfate céreux en le faisant bouillir avec de l'eau, de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il soit décoloré et qu'il ne dégage plus de chlore, puis on l'évapore à siccité.

Le sulfate céreux pur est un sel parfaitement incolore ; il cristallise facilement par l'évaporation lente de sa dissolution. Ses cristaux ont la forme d'octaèdres rhomboïdaux droits, dont les angles, sur les arêtes culminantes, sont de 114°,12 et de 111°,10 ; ils sont souvent modifiés par les faces d'un second octaèdre plus aigu, dont les angles sont de 99°,48 et de 95°,48. Il est beaucoup plus soluble à froid qu'à chaud.

C'est par l'analyse de ce sulfate céreux que M. Marignac est arrivé à déterminer l'équivalent du cérium. Le sel bien desséché a été dissous dans l'eau froide, la liqueur filtrée a été portée à l'ébullition ; la majeure partie du sel s'est précipitée, le liquide surnageant a été décanté. Le précipité a été desséché, une portion mise à part pour l'analyse et le reste redissous dans l'eau froide et précipité de nouveau par l'ébullition, et ainsi de suite. On a obtenu ainsi cinq produits de cristallisations successives qui devaient être de plus en plus purs si la masse plus élevée n'était pas déjà complétement purifiée.

Les quatre dernières cristallisations ont servi aux analyses de M. Marignac.

Après avoir déterminé de nouveau l'équivalent du barium, il a précipité le sulfate de cérium par le chlorure de barium ; dans une première série d'expériences le sulfate de baryte obtenu a été recueilli et dosé, et M. Marignac est arrivé au nombre 590,2 pour l'équivalent du cérium. Mais le sulfate de baryte ainsi obtenu retenait toujours des traces sensibles d'oxyde de cérium, et d'un autre côté le sulfate de baryte, à peu près insoluble dans l'eau pure ou dans l'eau acidulée, présente une solubilité assez notable en présence des sels de cérium. Ces deux causes d'erreur inverses l'une de l'autre et qui étaient de nature à se compenser, pouvaient aussi introduire dans le résultat une incorrection regrettable. Aussi M. Marignac a-t-il repris cette détermination en faisant usage des précipitations réciproques dont M. Gay-Lussac a tracé la méthode dans ses essais d'argent par voie humide. Ici l'emploi des liqueurs titrées offrait des difficultés particulières que M. Marignac s'est attaché à éviter avec son soin habituel. Nous renvoyons pour cette partie du travail au mémoire original. Comme résultat définitif il obtient pour l'équivalent du cérium le nombre 590,8.

M. Béringer avait adopté.	576,97
— Rammelsberg.	572,08
— Hermann	575,00

M. Marignac donne encore les résultats de l'analyse du sous-sulfate céroso-cérique qui se précipite, sous forme d'une poudre jaune presque entièrement insoluble dans l'eau, quand on étend une dissolution acide de sulfate céroso-cérique. Ce sel peut s'exprimer par la formule

$$4SO^3+3CeO+2Ce^2O^3+7HO.$$

L'oxyde de cérium qu'on obtient par la calcination du nitrate n'est pas de composition constante ; toutefois, ces variations ne sont pas assez considérables pour qu'on ne puisse, dans l'analyse des minéraux, doser le cérium par son oxyde. M. Marignac prouve par des analyses qu'on obtient une telle indication approximative, en admettant que l'oxyde calciné renferme 96,5 pour 100 de protoxyde de cérium.

M. Marignac fait remarquer encore que cet oxyde calciné, à peu près insoluble dans l'acide hydrochlorique seul, se dissout assez rapidement dans ce même acide, si on le pulvérise finement et si l'on met la liqueur en ébullition, en présence du chlorure ferreux.

Lorsqu'on a enlevé l'oxyde de cérium par l'acide nitrique très-étendu, l'acide nitrique plus concentré enlève le lanthane, et le didyme. On prive très-bien ainsi de cérium les oxydes de lanthane et de didyme, mais la séparation de ces deux oxydes présente une tout autre difficulté. On sait que le procédé découvert par M. Mosander, pour effectuer cette séparation, repose sur la différence de solubilité des sulfates de ces oxydes à diverses températures. Tous deux sont très-solubles dans l'eau à cinq ou six degrés, et se précipitent en grande partie par une plus forte chaleur. Mais le sulfate lanthanique se précipite déjà d'une dissolution concentrée à une température inférieure à 30 degrés, tandis que le sulfate didymique reste alors presque en entier dans la liqueur, et ne s'en sépare que sous l'influence d'une chaleur plus élevée. Cette propriété permet d'obtenir à la longue du sulfate lanthanique parfaitement pur, pourvu que l'on opère sur une quantité de sel suffisante, pour pouvoir répéter un grand nombre de fois cette opération.

Il faut donc, après avoir converti les oxydes en sulfates, calciner ceux-ci au rouge sombre pour les rendre anhydres, les pulvériser, puis les projeter peu à peu dans cinq à six fois leur poids d'eau, en ayant soin d'agiter continuellement le liquide, et de le maintenir plongé dans de l'eau à zéro, pour éviter l'élévation de température

considérable qui résulterait sans cela de l'hydratation des sulfates. La dissolution est ensuite filtrée, puis abandonnée pendant quelques heures à une température de 80 à 85 degrés environ. Le sulfate lanthanique se précipite en petits cristaux incolores, que recouvre la dissolution rose de sulfate didymique. On décante le liquide, on lave les cristaux sur un entonnoir avec un peu d'eau, puis on les calcine de nouveau et l'on recommence la même opération. On comprend qu'à chaque opération il reste du sulfate lanthanique dans la liqueur et dans les eaux de lavage, en sorte que le poids du produit diminue rapidement à mesure que sa pureté augmente. Les premières fois, le dépôt cristallin de sulfate lanthanique, vu en masse, présente encore une faible teinte rose, plus tard il paraît incolore; mais, si l'on évapore à siccité la dissolution d'où il s'est précipité, elle laisse un résidu coloré en rose, ce qui indique qu'il y avait encore un peu de sulfate didymique. Il faut prolonger assez cette série d'opérations pour que ce résidu de l'évaporation soit lui-même parfaitement incolore. Lorsqu'on est parvenu à ce terme, on peut être certain de la pureté du sulfate lanthanique; du moins le sel déposé par la première impression de la chaleur, et celui qui ne s'obtient que par l'évaporation à siccité, offrent exactement la même apparence, et fournissent le même équivalent.

Ainsi, la purification du sulfate lanthanique peut se faire exactement par ce procédé, elle n'exige que de la patience et une quantité de matière suffisante. Il n'en est malheureusement pas de même de celle du sulfate didymique qui reste dans les dissolutions, mélangé de sulfate lanthanique.

Ces dissolutions, soumises à une évaporation lente, à une température de 40 à 50 degrés, donnent naissance à des cristaux assez gros, d'un rose vif, de sulfate didymique, mélangé d'une grande quantité de petits cristaux d'un rose plus clair, probablement plus souillés de lanthane. Il faut trier avec soin les cristaux les mieux caractérisés par leur forme et leur couleur, puis répéter un grand nombre de fois cette séparation par cristallisation. Ici encore la patience et la quantité de matière sont indispensables. On peut espérer, en effet, qu'à chaque cristallisation on obtient un produit plus pur, mais on n'a aucun moyen de constater cette pureté.

Le sulfate lanthanique pur est parfaitement incolore, il cristallise le plus souvent en petits prismes aciculaires, très-déliés et très-courts. On peut cependant, par l'évaporation spontanée, l'obtenir

en cristaux déterminables, bien qu'ils soient encore très-petits. Ce sont des prismes hexaèdres terminés par une pyramide à six faces, comme le quartz. La petitesse des cristaux rend les mesures difficiles ; cependant, toutes les observations de M. Marignac sont d'accord pour prouver que l'angle du prisme n'est pas de 120°, mais seulement de 119° 30′. La forme primitive est donc un prisme rhomboïdal droit, que l'on trouve toujours tronqué sur les arêtes aiguës. Les facettes du pointement sont les plus nettes ; on y trouve deux incidences de 142°, comprises entre les facettes placées sur les arêtes de la base et quatre incidences de 142° 20′ entre les faces précédentes et celles qui reposent sur les troncatures latérales. Ce sel renferme 3 équivalents d'eau de cristallisation comme le sulfate de cérium.

Le sulfate didymique est d'un rose pur et assez foncé. Il cristallise facilement en cristaux très-brillants et quelquefois assez volumineux. Sa forme appartient au prisme rhomboïdal oblique. Les cristaux sont souvent maclés parallèlement à l'arête antérieure du prisme ; ils offrent un clivage très-facile et très-net suivant la base. Les faces du prisme rhomboïdal primitif ne se rencontrent pas, mais on observe un grand nombre de modifications, parmi lesquelles on peut citer surtout l'octaèdre rhomboïdal oblique.

Ce sel renferme encore trois équivalents d'eau de cristallisation comme les précédents. Il est remarquable que les sulfates de ces trois oxydes, malgré la grande analogie qu'ils présentent dans toutes leurs propriétés, et bien que renfermant la même proportion d'eau de cristallisation, ne soient point isomorphes. Ceux de cérium et de lanthane appartiennent, il est vrai, au même système, à celui du prisme rhomboïdal droit, mais leurs angles ne permettent point de les rapprocher l'un de l'autre.

Après avoir suivi les méthodes de séparation tracées par M. Mosander, M. Marignac a fait de nombreux essais pour découvrir de nouveaux moyens propres à isoler le lanthane du didyme. Il en indique deux qu'il considère simplement comme destinés à fournir un oxyde plus riche en didyme, et, par suite, un sulfate plus abondant en cristaux de didyme.

Dans le premier, le mélange des deux oxydes est arrosé d'une grande quantité d'eau contenant de l'acide nitrique, mais en proportion insuffisante pour dissoudre les deux oxydes. On abandonne le tout pendant fort longtemps à la température ordinaire. C'est

alors le lanthane qui se dissout de préférence. Le résidu donne un oxyde plus chargé de didyme.

Le second procédé est fondé sur une légère différence de solubilité que présentent les oxalates de lanthane et de didyme; tous deux sont insolubles dans l'eau et fort peu solubles dans les acides étendus, tellement qu'on peut précipiter presque complétement les oxydes de leurs dissolutions neutre, sulfurique ou chlorhydrique, en y ajoutant de l'acide oxalique. Si l'on fait chauffer les oxalates ainsi précipités avec une grande quantité d'acide chlorhydrique, étendu de son volume d'eau, ils se dissolvent complétement et se précipitent ensuite par l'évaporation de la liqueur; mais on peut observer alors que les premiers précipités sont plus colorés en rose, et, par suite, plus riches en didyme.

M. Marignac termine par la détermination des équivalents du lanthane et du didyme, dont il emploie les sulfates; leur dissolution est traitée, comme celle du sulfate de cérium, par le chlorure de baryum.

Il représente l'équivalent du lanthane par .	588
M. Choubine avait adopté............	451,88
— Rammelsberg....................	554,88
— Mosander.......................	580
— Hermann........................	600

Ce dernier, niant l'existence du didyme, ne l'a pas séparé du lanthane. (Voir *Annuaire de Chimie*, 1845, p. 130 et 132.)

Quant à l'équivalent du didyme, comme ce métal peut rester mélangé de lanthane, M. Marignac conclut qu'il ne peut pas être inférieur à 620; mais qu'il est peut-être un peu supérieur à ce nombre.

74. — Présence du vanadium dans une scorie de haut fourneau; par M. Deck (*Archiv der Pharmacie*, t. CVII, p. 294).

M. Deck décrit une scorie de haut fourneau de Staffordshire, qui communiquait au fer une ductilité remarquable. Il a trouvé dans cette scorie une grande quantité de vanadium qui doit exister dans cette scorie sous la forme d'un silicate d'acide vanadique. Elle renferme encore de petites quantités de molybdène, de chrome, d'acide phosphorique et des silicates.

Ces scories renferment le vanadium en plus grandes quantités que les scories de Suède, également examinées par M. Deck ; d'après cela, l'auteur pense que le vanadium est pour quelque chose dans la ductilité extraordinaire qu'il a remarquée dans la variété de fer dont nous venons de parler.

75. — Sur l'amalgame de cuivre; par M. Pettenkofer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 344).

Depuis quelque temps on se sert, avec succès, d'un amalgame de cuivre pour remplir les dents cariées. On le trouve dans le commerce sous la forme de tablettes du poids de 4 à 5 grammes. La surface de cet amalgame est grisâtre ; il possède une dureté considérable et sa texture est cristalline à grains fins.

Un échantillon que M. Pettenkofer a examiné est formé de 30 parties de cuivre et 70 parties de mercure.

Chauffé à une température voisine du point d'ébullition du mercure, cet amalgame se gonfle et se recouvre de gouttelettes de mercure. Si alors on le broie dans un mortier, il se ramollit après le refroidissement au point de pouvoir être pétri entre les doigts.

Au bout de quelques heures il durcit de nouveau pour redevenir plastique, etc., quand on l'a chauffé de nouveau.

Quand on comprime fortement entre les doigts l'amalgame ramolli par la chaleur, on peut en séparer des gouttes de mercure contenant du cuivre.

La densité de l'amalgame plastique ne paraît pas différer beaucoup de celle du composé durci.

Voilà donc, pour les métaux, le premier exemple d'un corps qui peut affecter, et à la même température, deux états différents.

Après plusieurs tâtonnements M. Pettenkofer est parvenu à préparer cet amalgame de la manière suivante :

On fait dissoudre une quantité déterminée de mercure dans de l'acide sulfurique et on triture le mélange pâteux de sulfate mercuroso-mercurique avec du cuivre en poudre fine et de l'eau à 60 ou 70°. Le cuivre doit être en quantité suffisante pour réduire tout le mercure et pour former un amalgame avec ce métal.

L'amalgame plastique bien lavé est ensuite introduit dans une peau et exprimé ; par cette opération on lui enlève l'excès de mercure. Après cela on le divise en tablettes qui durcissent au bout de

quelques heures ; cet amalgame est susceptible de beaucoup d'applications ; il peut servir dans les cas où l'on ne peut pas faire usage du liége, du verre ou du caoutchouc, etc.

Dans une note ajoutée par la rédaction des *Annalen*, on annonce que cet amalgame se prépare facilement quand on triture longtemps du cuivre précipité par le fer, arrosé de nitrate mercureux, puis plongé dans l'eau bouillante, et qu'on ajoute ensuite du mercure métallique.

Au commencement la masse est cassante, mais bientôt elle se ramollit et affecte la consistance onctueuse désirée, si l'on a employé une quantité convenable de mercure.

76. — Préparation des iodures mercureux et mercurique ; par M. Dublani (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XV, p. 164).

Le procédé de M. Dublani consiste à former d'abord du bi-iodure de mercure par l'intermédiaire de l'alcool, employé en grande quantité ; il forme ensuite le proto-iodure par le mélange intime du mercure et du bi-iodure. Au reste, la description fournie par l'auteur ne laisse rien à désirer ; il s'exprime ainsi :

« Une opération peut se doser de la manière suivante :

Mercure pur	100 grammes
Iode sec et pulvérisé.........	124 »
Alcool à 93°................	1 kilog.

« On met le mercure dans un flacon, on y verse l'alcool et l'on ajoute l'iode par portions de 10 grammes. Quand l'agitation a donné lieu à la combinaison et que l'alcool a repris sa transparence, on renouvelle les portions d'iode. On en fait absorber ainsi 120 gr. L'alcool étant de nouveau devenu incolore, on met les 4 grammes derniers et l'on agite encore. Cette fois la liqueur reste colorée, parce que la combinaison est parvenue à sa limite ; le bi-iodure de mercure est fait. Après l'avoir retiré du flacon, on le lave avec un peu d'alcool concentré.

« Le bi-iodure ainsi préparé est cristallin : ses cristaux, très-réguliers, ont une nuance hyacinthe ; mais, par la division, le corps prend l'aspect et l'état sous lesquels on a l'habitude de l'employer. Le proto-iodure de mercure s'obtient avec la plus grande facilité en ajoutant une proportion de mercure au bi-iodure.

« On prend la quantité de bi-iodure de mercure donnée par l'opération qui vient d'être rappportée, soit. 224 grammes
et mercure.............................. 100 »

« On fait le premier mélange dans un mortier, et on achève la combinaison sur le porphyre. En donnant le temps nécessaire à l'opération, le proto-iodure lavé à l'alcool ne décèle pas la moindre trace de bi-iodure. »

77. — Mémoire sur la composition et les formes cristallines des nitrates de protoxyde de mercure; par M. Marignac (*Annales de Chimie et de Physique,* t. XXVII, p. 315). — **Faits pour servir à l'histoire des sels de mercure;** par M. Gerhardt (*Revue scientifique*, n° 113, p. 225, et n° 117, p. 408).

Nous avons fait connaître (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 190) le travail de M. Lefort sur les protosels de mercure et nous n'avons pas laissé ignorer à nos lecteurs (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 174) la critique que M. Gerhardt a faite de quelques parties de ce travail. De son côté, M. Marignac a soumis à une révision attentive et sérieuse la partie du mémoire de M. Lefort qui est relative aux nitrates.

M. Marignac admet d'abord les mêmes sels signalés par M. Lefort; il rectifie la forme de l'un d'eux qui avait été décrit, sur les indications de M. Descloiseaux, comme cristallisant en rhomboèdres obtus basés, c'est le nitrate biatomique acide de M. Lefort $2AzO^5, 2Hg^2O, 5HO, \frac{HO}{2}$. Ses cristaux dérivent réellement du prisme rhomboïdal oblique, mais en général les faces des prismes sont raccourcies et les cristaux offrent l'aspect d'un octaèdre à base rectangulaire, ayant assez d'analogie avec un rhomboèdre basé. Dans quelques cas rares, ils se sont présentés en prismes très-allongés.

Les indications de M. Marignac unies à celles de M. Descloiseaux ne laisseront plus rien à désirer sur la forme de ces nitrates. En sera-t-il de même de leurs formules chimiques? cela n'est pas probable. Les conclusions et les expériences mêmes de M. Marignac ne sont pas, comme on va le voir, à l'abri de tout reproche.

Nous dirons tout d'abord au sujet de la préparation de ces mêmes sels que M. Lefort a définis avec une patience et une précision qui restent fort remarquables, toutes les circonstances dans lesquelles ils prennent naissance. M. Marignac se borne à indiquer le moyen

qui lui a paru le plus simple pour obtenir les sels aussi complets que possible.

Il fait agir à une douce chaleur de l'acide nitrique étendu de deux à trois fois son volume d'eau sur un excès de mercure métallique. L'action d'abord vive se ralentit peu à peu ; si l'on décante alors la dissolution chaude et fortement acide, elle laisse déposer par le refroidissement d'assez gros cristaux prismatiques. — On choisit les mieux formés pour en faire l'étude et l'analyse, puis on fait chauffer le reste avec les eaux mères et du mercure métallique. Au bout de quelque temps on décante encore le liquide qui laisse déposer de nouveaux cristaux par le refroidissement. On continue cette opération jusqu'à ce que l'on reconnaisse que les cristaux qui se forment sont toujours les mêmes. On obtient ainsi trois sels distincts qui se déposent dans un ordre indéterminé ; tantôt l'un dans la première opération et tantôt le même dans la dernière.

Sans se prononcer sur le mode de dosage employé par M. Lefort pour déterminer le mercure, M. Marignac a dosé ce métal sous forme d'oxyde. « Si *l'on opère dans des creusets ou des capsules*, dit-il, *on trouve toujours une perte parce qu'on n'a pas un signe certain pour juger si l'opération est terminée ;* mais on parvient à des résultats très-précis en faisant cette décomposition dans un tube de verre étiré à l'une de ses extrémités en une longue pointe recourbée qu'on fait plonger dans de l'eau et lié par l'autre à un tube desséchant qui amène un courant d'air envoyé par un gazomètre. Pendant toute la durée de la calcination on fait passer un courant d'air très-faible qui facilite l'entraînement des vapeurs acides ; puis lorsque le changement de couleur de la matière contenue dans le tube annonce que l'opération approche de son terme, il suffit de fermer de temps en temps le robinet du gazomètre pour voir à l'extrémité effilée qui plonge dans l'eau s'il se dégage encore des produits gazeux. »

En conseillant de doser le mercure des nitrates par l'oxyde, M. Gerhardt avait dit : « Le mercure fut dosé en maintenant le sel au bain d'alliage à quelques degrés au-dessus de 300°, jusqu'à ce que le sel ne changeât plus de poids. »

Nous avons fait une juste critique d'une indication aussi écourtée et aussi contraire à ce que les chimistes de laboratoire savaient de la décomposition des nitrates de mercure ; notre critique a fâché M. Gerhardt. Nous répétons que, dans la méthode décrite par

M. Marignac, on reconnaît l'observateur consciencieux qui a été aux prises avec les difficultés de l'expérience, tandis que dans la phrase de M. Gerhardt on ne retrouve nullement le même caractère.

Nitrate biatomique acide de M. Lefort.

$$AzO^5, 2Hg^2O, HO + AzO^5, 4HO, \frac{HO}{2}.$$

Nitrate mercureux neutre de M. Marignac.

$$AzO^5, Hg^2O, 2HO.$$

Comme la formule de M. Lefort se ramène à :

$$AzO^5, Hg^2O, 2HO + \tfrac{3}{4}HO.$$

on voit que M. Marignac admet dans ce sel trois quarts d'équivalent d'eau de moins ; c'est là que réside toute la différence. Or, il convient d'observer que ce sel est très-efflorescent et que M. Marignac a insisté sur la précaution de le pulvériser et d'en dessécher la poudre en la comprimant entre des papiers à filtre. Malgré ses soins, le sel a perdu dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, 6,97, 6,69, 6,55 pour 100 d'eau, en moyenne 6,73, et en outre le sel ainsi desséché retenait encore, 0,54, soit 7,27 au lieu de 6,43 qu'indique le calcul pour 2HO.

Enfin M. Marignac considère, comme de l'eau mère interposée, l'humectation de ces cristaux exposés à l'air ; c'est probablement là une erreur. Ce sel appartient évidemment à la catégorie de ceux qui s'humectent par une élimination d'une petite quantité de l'acide combiné sous l'influence de l'humidité atmosphérique.

M. Lefort admet que ce sel exposé au-dessus de l'acide sulfurique retient encore un demi-équivalent d'eau et devient :

$$AzO^5, Hg^2O, \frac{HO}{2}.$$

ce qui suppose que le sel retient encore 1,6 pour 100 d'eau. M. Marignac n'en trouve que 0,54, mais il dessèche *dans le vide*, au-dessus de l'acide sulfurique. M. Lefort ne fait pas intervenir le vide ; les deux circonstances ne sont donc pas comparables.

En définitive, la formule admise par M. Marignac s'accorde mal avec les nombres consignés dans ses expériences ; autrement il n'y aurait eu aucune difficulté à admettre, à côté du degré d'hydratation décrit par M. Lefort, un terme de composition plus stable, exprimé par :

$$AzO^5,Hg^2O,2HO.$$

Nitrate intermédiaire de M. Lefort.

C'est encore sur l'eau que porte principalement la rectification de M. Marignac.

M. Lefort admet

$$2AzO^5,3Hg^2O^{12},2HO,\frac{HO}{2}.$$

Bien que M. Marignac écrive très-différemment ; $3AzO^5,4HgO,HO$ on trouve que le mercure est le même dans les deux formules : l'azote moindre dans la formule de M. Lefort lui a donné 3,96 et 4,14 pour 100 au lieu de 3,73. Celle de M. Marignac exige 4,19 ; il trouve 4,49, 4,27, 4,21. Quant à l'eau, c'est par suite d'une faute typographique qu'on lit : 2,55 et 2,88, dans le mémoire de M. Lefort. Les deux nombres sont en réalité 3,28 et 3,41 ; le calcul indique 3,24.

La formule de M. Marignac ne demande que 0,90 pour 100 d'eau ; nombre qu'il a toujours dépassé dans l'expérience, et pourtant le sel était pulvérisé et desséché dans le vide sec : M. Lefort, comme toujours, a desséché complétement au-dessus de l'acide sulfurique. C'est là que réside toute la différence. L'objection faite par M. Marignac, que M. Lefort dose simultanément le mercure et l'eau, ne peut dans aucun cas faire descendre le chiffre de celle-ci de 3,24 à 0,90, d'autant plus que la méthode d'analyse appliquée au mercure par M. Lefort, donne des chiffres de la régularité la plus satisfaisante.

Nitrate biatomique neutre, de M. Lefort.

$$AzO^5,2Hg^2O,2HO.$$

Mêmes observations de la part de M. Marignac, et mêmes dissidences qui se rattachent sans doute à la même cause.

La formule $3AzO^5,5Hg^2O,2HO$, donne la même quantité de mercure : le dosage de l'azote peut s'appliquer à la rigueur à l'un et à

l'autre sel ; l'eau seule présente une différence notable. Le chiffre de M. Lefort s'accorde avec 3,68, et celui de M. Marignac donne en théorie 1,48.

Il est à remarquer que M. Marignac, dans des sels beaucoup moins hydratés, trouve constamment pour le mercure le même nombre que M. Lefort ; il en résulte que ce dernier, dans tous les dosages du métal, aurait indiqué un chiffre trop élevé, que sa méthode d'analyse donnerait, par conséquent, un excès de mercure. C'est le contraire que M. Gerhardt a constamment affirmé; il se montre néanmoins très-satisfait du travail de M. Marignac, qui confirme, à son avis, ses analyses et surtout ses idées. C'est comme toujours : voilà pour la force du raisonnement; quant à la valeur expérimentale du même critique, on la connaît de reste : il est inutile d'y revenir.

En terminant son mémoire, M. Marignac indique l'existence d'un nitrate mercureux jaune, qui se forme en dissolvant le nitrate bi-atomique acide dans l'eau, à l'aide d'une douce chaleur, et en y ajoutant subitement une assez grande quantité d'eau; la dissolution se trouble et laisse déposer un précipité léger d'un jaune de soufre très-pur, qui paraît presque entièrement inaltérable par l'eau froide : il a été séché à 40° environ, et son analyse a donné des nombres qui s'accordent avec

$$AzO^5 + 2Hg^2O + HO.$$

78. — Sur quelques cas de décomposition du protochlorure de mercure; par M. Vogel (*Buchner's Repertorium,* 3e série, t. I, p. 34).

Aux nombreux exemples de décomposition du protochlorure de mercure par les sels, il faut ajouter les suivants :

En chauffant avec de l'eau un mélange de protochlorure de mercure et de marbre pulvérisé, le chlorure ne tarde pas à devenir gris et le liquide filtré renferme du chlorure de calcium. Le résidu insoluble renferme de petites quantités de mercure métallique.

La même décomposition s'opère, si à la place du marbre pur on emploie du spath bien cristallisé. M. Vogel a dû faire un essai avec cette dernière variété de carbonate de chaux pour parer à l'objection qu'on avait pu lui faire, à savoir, que la décomposition par le marbre était due à un peu de chaux vive.

Dans l'un et l'autre cas il s'est dégagé un peu d'acide carbonique.

Le calomel se décompose aussi avec le carbonate de magnésie; ce dernier fait est, du reste, depuis longtemps connu, et il a dû être observé de tout temps par les pharmaciens.

Les carbonates de baryte et de strontiane se comportent comme les précédents, mais la réaction est moins sensible.

En faisant bouillir le calomel avec du plâtre, on obtient une liqueur qui renferme du chlorure de calcium et du sulfate de mercure qui se dépose, à la longue, en aiguilles jaunes.

Le sulfate de soude et celui de potasse décomposent le proto-chlorure de mercure de la même manière que le sulfate de chaux.

79. — Recherches sur les oxydochlorures de mercure; par M. C. Roucher (*Annales de Chimie et de Physique,* t. XXVII, p. 353).

Ces recherches, dont nous avons fait connaître le résultat sommaire (*Annuaire de Chimie,* 1849, p. 173), sont insérées, à l'endroit cité, avec tout le développement que comporte le sujet: nous croyons néanmoins que notre premier extrait suffit.

80. — Recherches sur l'association de l'argent aux minerais métalliques, et sur les procédés à suivre pour son extraction; par MM. Malaguti et Durocher (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXIX, p. 689).

Nous reproduisons textuellement la communication faite à l'Académie par les deux auteurs :

« Dans un premier extrait de nos recherches que nous avons eu l'honneur de présenter à l'Académie, le 26 juillet 1847, nous avons montré que l'argent se trouve associé à beaucoup de sulfures métalliques dans lesquels on n'en soupçonnait pas la présence; nous avons étendu nos recherches aux autres minéraux métalliques, et nous pouvons affirmer aujourd'hui qu'ils contiennent presque tous de l'argent, lors même qu'ils ne proviennent pas de gîtes d'où l'on extrait ce métal. Ainsi, sur plus de deux cents substances que nous avons examinées, c'est seulement dans un vingtième des essais que nous n'avons pas trouvé d'argent. Beaucoup, à la vérité, ne nous en ont offert que des traces, et bien souvent nous aurions été dans l'incertitude si nous n'avions modifié les modes d'essais généralement suivis. Nous avons d'abord constaté que la voie humide est tout à fait inapplicable dans de telles recherches, puis nous avons préparé

de la litharge presque totalement dépourvue d'argent, et nous avons aussi constaté la pureté des fondants et autres réactifs qui devaient nous servir ; ensuite nous avons déterminé les conditions dans lesquelles devaient être exécutées les fontes, pour rendre les pertes aussi faibles que possible, et nous nous sommes assurés que des paillettes d'argent, qui pèsent un seizième de milligramme, ne peuvent pas disparaître dans la coupellation lors même qu'elles sont alliées à 30 grammes de plomb.

« Dans des expériences que nous avons faites sur le grillage de divers sulfures, nous avons été frappés de voir que l'argent contenu dans les blendes peut subir, par sublimation, une perte de plus de moitié. Dans certaines circonstances, le métal se volatilise donc beaucoup plus facilement qu'on ne le pensait ; il vient s'incruster dans les parois des appareils où l'on opère ; il en est de même de l'argent sublimé dans le grillage des galènes, et cela nous fournit l'explication d'un fait métallurgique important, à savoir que, malgré la précaution de recueillir les cadmies pulvérulentes dans les chambres de condensation, il y a toujours des pertes assez considérables sur l'argent qui a été entraîné et qui vient se fixer, comme nous le montrent nos expériences, sur les parois des conduits, de manière à ne pouvoir en être détaché.

« L'argent est inégalement réparti dans les différents composés métalliques ; ainsi les oxydes et les combinaisons salines sont toujours plus pauvres que les sulfures, et parmi ces derniers, les composés à radical de fer sont généralement moins riches en argent que ceux de plomb, cuivre et zinc. Ces recherches sont, du reste, confirmées par ce qui se passe dans les opérations de la voie sèche que l'on exécute, soit dans les laboratoires, soit dans les ateliers métallurgiques.

« La diffusion universelle de l'argent dans le règne minéral porte à croire que d'autres métaux sont peut-être aussi répandus dans la nature, c'est ce que l'on sait déjà pour le fer. Nous avons été conduits à examiner, sous ce point de vue, des minéraux cristallisés offrant tous les caractères de la pureté ; nous avons essayé douze échantillons de galènes, et dans tous nous avons reconnu, indépendamment de l'argent, des quantités très-sensibles de fer, de cuivre et de zinc.

« Pour reconnaître l'état sous lequel l'argent est associé en petite quantité à divers minéraux métalliques, et notamment aux sulfures, sulfarséniures et sulfantimoniures, nous avons d'abord es-

sayé différents réactifs que l'on pourrait croire susceptibles de réagir sur l'argent métallique et non sur le sulfure, surtout lorsque celui-ci est combiné avec des sulfures d'autres métaux. L'emploi du chlore liquide, du bichlorure de cuivre et du persulfate de fer n'a pu nous donner de résultats bien positifs; le mercure nous a fourni des indications plus précises : sur trente-huit échantillons que nous avons mis en expérience, et dont plusieurs sont notablement riches, onze seulement ont cédé au mercure une partie de leur métal précieux. La comparaison avec les résultats déduits d'expériences faites dans des conditions semblables, avec des substances dans lesquelles on avait introduit de diverses manières de l'argent métallique ou sulfuré, nous a permis de conclure que, probablement, l'argent ne se trouve pas sous la même forme dans tous les sulfures contenant de petites quantités de métal, mais que, le plus souvent, il pouvait être combiné à l'état de sulfure avec la substance qu'il accompagne.

« D'ailleurs nous avons complété nos précédentes expériences en démontrant que les sulfures métalliques ne peuvent pas renfermer de l'argent à l'état de chlorure ou de bromure, et nous avons observé des réactions remarquables qui se produisent entre les chlorures et les sulfures. Nous divisons ces derniers en trois groupes : 1° les sulfures bimoléculaires, tels que ceux de zinc, de cadmium, de plomb, etc. ; 2° les sulfures possédant plusieurs molécules de soufre, et susceptibles d'en abandonner, le bisulfure d'étain, par exemple ; 3° les sulfures non saturés de soufre et susceptibles d'en absorber, tels que le protosulfure de cuivre. Les premiers réagissent sur le chlorure d'argent par double décomposition, les deuxièmes éprouvent une réduction partielle pour se changer en protosulfure ; les derniers réduisent en partie le chlorure d'argent, et ils agissent ainsi sur lui par double décomposition. Les arséniures, sulfarséniures et sulfantimoniures placés dans les mêmes circonstances produisent sur le chlorure d'argent une action semblable à celle que nous ont offerte les sulfures.

« Ces différents corps ont été mis en présence du chlorure d'argent dissous dans l'ammoniaque, et quelquefois dans l'hyposulfite de soude ; mais nous avons constaté que la présence du dissolvant ne produit d'autre effet que d'accélérer le phénomène, d'en rendre l'observation plus commode, mais elle n'en change pas les conditions essentielles.

« Il est remarquable de voir que la décomposition produite par les sulfures, arséniures, etc., est souvent aussi claire et aussi complète que si l'on opérait sur des corps dissous dans l'eau. Ainsi, nous citerons pour exemple le cuivre sulfuré naturel, l'arséniure d'antimoine, le cobalt arsénical, le nickel arsénical. Certains sulfures, peu nombreux d'ailleurs, sont presque sans action; tels sont, par exemple, le sulfure de mercure et le cobalt gris, qui en cela diffère beaucoup du nickel gris (1). Le fer métallique lui est comparable sous ce rapport, car il ne précipite pas, ou du moins fort peu, l'argent en dissolution sous forme de chlorure ammoniacal concentré et même sous forme de nitrate.

« Le pouvoir des sulfures de décomposer le chlorure d'argent est généralement plus prononcé dans ceux qui agissent par voie de réduction que dans ceux qui produisent une double décomposition ; en outre ce pouvoir paraît être en rapport avec l'état électro-chimique des métaux. Il faut encore ajouter que les divers minéraux appartenant à une même espèce offrent des facultés décomposantes qui varient en raison de leur différence de composition, de forme cristalline, de densité et de cohésion.

« Le bromure d'argent mis en présence des sulfures métalliques présente les mêmes phénomènes de décomposition que le chlorure. Bref, tous ces faits paraissent dépendre d'une loi générale de réaction des sulfures sur les chlorures, des sels insolubles sur les sels solubles. D'ailleurs, nous avons constaté que ces réactions se produisent par voie sèche comme par voie humide. Ainsi, la galène décompose le chlorure d'argent en fusion ; nous avons vu la blende arrêter la vapeur de ce chlorure et la transformer en sulfure d'argent. La même vapeur est aussi décomposée, à l'aide de la chaleur, par le quartz, le feldspath, l'argile et les silicates en général.

« Les réactions des sulfures sur les chlorures que nous avons vues se produire dans des conditions si diverses, ont un caractère évident de généralité, et l'observation des gîtes métallifères nous en offre une nouvelle confirmation ; car le chlorure ou le bromure d'argent ne s'y trouvent point au milieu même des sulfures métalliques, mais dans les parties supérieures des filons qui ont été altérées et oxydées

(1) Parmi les faits curieux, nous mentionnerons ici l'irisation que l'on peut communiquer à la pyrite de cuivre, en la mettant en contact avec du chlorure d'argent; on produit ainsi un cuivre panaché artificiel qui, par la richesse d ses teintes, ne le cède pas au cuivre panaché de la nature.

sous l'influence des causes extérieures. Nous déduisons aussi de nos expériences l'explication de certains phénomènes géologiques, par exemple, de la concentration qu'a éprouvée le minerai d'argent natif et sulfuré des filons de Kongsberg, minerai qui se trouve aggloméré au contact de bandes schisteuses imprégnées de divers sulfures métalliques, pyrites de fer et de cuivre, blende, et galène. »

81. — Moyen de faire disparaître les taches de nitrate d'argent; par M. Martinencq (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XV, p. 205).

L'auteur propose d'imbiber le linge avec une solution de bichlorure de mercure dans l'eau : il fait dissoudre 1 gramme de bichlorure dans 30 grammes d'eau. Après avoir frotté, il lave dans l'eau ordinaire. L'iode suivi de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite de soude ; ou bien encore le bichlorure de mercure dissous dans le sel ammoniac ont été proposés et conduisent au même résultat.

82. — Sur une nouvelle méthode d'analyse des sels métalliques; par M. C. Roucher (*communiqué*).

Cette méthode consiste à précipiter la base métallique insoluble par un volume déterminé d'une solution alcaline, titrée à l'avance avec l'acide sulfurique normal, servant aux essais alcalimétriques, suivant le procédé de M. Gay-Lussac. Une fois l'oxyde déplacé, la liqueur est jetée sur un filtre et on lave l'oxyde jusqu'à ce que l'eau de lavage ne présente plus de réaction alcaline à un papier de tournesol très-sensible. L'alcali, encore libre après la précipitation, est ainsi rassemblé dans une même liqueur dont on prend de nouveau le titre. La différence entre les deux titres correspond nécessairement à la quantité d'acide contenu dans le sel et qui a neutralisé une partie de l'alcali. Cette quantité d'acide est d'ailleurs proportionnelle à la quantité d'acide sulfurique monohydraté, contenu dans le volume en acide normal indiqué par la différence des deux titres qui ont été déterminés; elle en peut être déduite par un très-simple calcul.

L'exactitude de cette méthode a été vérifiée pour les sels de cuivre en prenant les précautions suivantes : un certain poids de sel de cuivre est introduit dans un petit ballon, à l'état solide ou en présence d'une très-faible quantité d'eau ; on verse par-dessus, à l'aide

d'une pipette, un volume déterminé d'une solution de potasse caustique, contenant environ 10 pour 100 d'alcali. Le tout est porté à l'ébullition pendant quelques minutes afin de faire acquérir à l'oxyde de cuivre assez de cohésion pour qu'il ne puisse retenir de sel soluble par interposition, et qu'il devienne facile à laver. La liqueur est versée sur un filtre de papier Berzélius et remplacée par de l'eau que l'on fait également bouillir avec l'oxyde resté dans le ballon ; on la reçoit dans un vase à précipiter. Après avoir ainsi porté l'eau de lavage à l'ébullition en présence de l'oxyde, on jette ce dernier sur le filtre et on continue à le laver à l'eau froide jusqu'à disparition complète de réaction alcaline. On titre de nouveau la potasse dans ce liquide par le procédé alcalimétrique ordinaire. La quantité d'acide renfermée dans le sel est déduite de la différence des deux titres, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Du sulfate de cuivre, pur, cristallisé avec 5 équivalents d'eau et ainsi analysé a donné les résultats suivants :

Poids de la substance.	1er titre alcalin.	2e titre alcalin.	Différence.	Acide pour 100.	Calcul.
I. 2,035	29,00	13,00	16,00	32,10	32,13
II. 3,454	43,00	15,83	27,17	32,09	»

Le sous-nitrate de cuivre, à 4 équivalents de base, a donné des résultats aussi nets, ainsi que le montrent les chiffres qui suivent :

Poids de la substance.	1er titre.	2e titre.	Différence.	Acide pour 100,	Calcul.
I. 0,770	21,50	17,66	3,84	22,20	22,40
II. 1,1695	21,00	16,33	4,67	22,00	»

Le calcul de l'acide dans ce dernier sel a été fait sur la formule $AzO^5,4CuO+3HO$ que M. Gerhardt a assignée à ce sel et qui avait été vérifiée en particulier à l'aide des méthodes analytiques ordinaires pour la substance qui a été employée ici. Il y avait seulement un peu d'eau d'interposition très-difficile à enlever en entier.

Il y a dans l'emploi de cette méthode une cause d'erreur dont j'ai dû apprécier l'influence ; c'est l'interposition d'une certaine quantité de potasse caustique entre les molécules de l'oxyde de cuivre précipité. Dans le but de la constater, un certain poids de sulfate de cuivre a été précipité par la même liqueur alcaline titrée qui servait aux essais. L'oxyde parfaitement lavé a été redissous dans l'acide chlorhydrique puis soumis à un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure

de cuivre ayant été lavé sur un filtre avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et le liquide filtré évaporé dans une capsule de platine pesée à l'avance, par l'augmentation de poids après l'évaporation on a jugé de la quantité de matières solubles interposées dans l'oxyde.

Voici le résultat de trois opérations successives :

	Poids du sulfate de cuivre.	Sel soluble interposé.	Interposition pour 100 de sel.
I.	12,570	0,008	0,0636
II.	2,035	0,002	0,0982
III.	7,358	0,004	0,0543

On voit que l'interposition varie de 5 à 9 dix-millièmes du sel employé dans le cas du sulfate de cuivre et que l'erreur provenant de ce fait n'atteint pas en pratique la moyenne des erreurs auxquelles expose l'emploi de la balance.

Au reste, si l'on songe que dans ce cas la substance interposée était en grande partie constituée par du sulfate de potasse, on verra que l'influence de l'interposition sur les résultats analytiques a dû être à peu près nulle, et c'est ce qui explique leur concordance presque parfaite avec le calcul.

Cette méthode alcalimétrique présente surtout un grand avantage pour l'analyse des nitrates hydratés dans lesquels on n'a jusqu'à présent dosé l'acide nitrique, à part de l'eau qui s'y trouve également, que par un seul des éléments de cet acide et toujours avec la plus grande difficulté quand il s'agit d'arriver à une précision extrême. Elle pourra en outre s'étendre au plus grand nombre des sels métalliques en variant, selon les propriétés de l'oxyde métallique, la liqueur alcaline titrée qui devra le précipiter. A cet égard il sera possible de recourir à une assez grande variété de substances à réaction alcaline pour donner à cette méthode une grande généralité d'application. Il paraît très-probable, en effet, que presque tous les métaux seront assez exactement précipités tantôt par la potasse, la soude ou l'ammoniaque, tantôt par les carbonates, les bicarbonates ou les sulfures alcalins pour que le nouveau procédé d'analyse devienne praticable pour chacun de leurs sels. De semblables applications appelleront nécessairement l'attention d'une manière spéciale sur les phénomènes d'interposition qui doivent jouer un rôle important dans la plupart des précipitations métalliques à l'état d'oxyde et de sulfure. Si toutefois, comme dans le cas du sulfate de cuivre, il ne se fixe sur

l'oxyde qu'un sel neutre incapable d'influencer le titre d'une liqueur alcalimétrique, on conçoit que la part qui leur reviendra parmi les causes d'erreur sera infiniment petite, l'expérience décidera à cet égard de l'avenir de la méthode et de l'extension dont elle est susceptible.

Quelques essais m'ont fait penser que l'on pourrait arriver, d'une manière encore plus directe peut-être, à doser l'acide d'un assez grand nombre de sels métalliques, en précipitant le métal par l'hydrogène sulfuré et en cherchant, à l'aide d'une liqueur alcaline le titre d'acidité du liquide séparé du sulfure. Il y a là des difficultés provenant de la présence d'hydrogène sulfuré, de l'invisibilité du retour de la teinte pelure d'oignon du tournesol, à la teinte rouge vineuse, mais qui ne sont peut-être pas insurmontables.

Ce procédé serait pour certains cas une modification utile de la méthode première.

83. — Sur l'élimination de l'hydrogène sulfuré dans les cas d'analyse quantitative; par M. H. Rose (*Annalen der Physik und Chemie,* t. LXXVIII, p. 405).

Il arrive fréquemment aux chimistes d'avoir à doser le chlore dans des dissolutions qui renferment en même temps de l'hydrogène sulfuré; chasser ce dernier par l'ébullition serait imprudent, puisqu'on perdrait de l'acide chlorhydrique; précipiter le tout par le nitrate d'argent, sauf à enlever par l'ammoniaque le chlorure formé, est trop fastidieux et rend le dosage inexact. On éprouve encore des pertes quand on veut précipiter l'hydrogène sulfuré au moyen du sulfate ou du nitrate de cuivre, car il se forme, dans ce cas, une combinaison insoluble de sulfure et de chlorure de cuivre.

Le moyen que M. H. Rose préconise, est de décomposer l'hydrogène sulfuré au moyen du sulfate de sesquioxyde de fer; dans cette circonstance il ne se dépose qu'un peu de soufre qu'on peut éliminer par la filtration.

84. — Sur un nouveau mode d'emploi de l'hydrogène sulfuré, dans l'analyse chimique; par M. Ebelmen (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXV, p. 92).

M. Ebelmen donne ici tous les détails désirables sur l'application de l'hydrogène sulfuré par la voie sèche; mais il n'ajoute pas de

nouveaux faits à ceux que nous avons déjà fait connaître sur le même sujet. (Voir *Annuaire de Chimie*, 1849, p. 180.)

85. — Sur l'emploi du phosphate d'argent sesquibasique dans l'analyse; par M. LASSAIGNE (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 183).

Le phosphate d'argent hydraté et sesquibasique précipite les chlorures alcalins et terreux qui sont en solution. M. Lassaigne s'est servi de cette propriété pour séparer, dans une analyse d'eau de puits, les chlorures de calcium et de magnésium qui se trouvaient mélangés à des nitrates. Il a suffi d'une douce chaleur pour former du chlorure d'argent et un sous-phosphate de magnésie insoluble. Toutefois, la séparation n'est bien complète, avec des sels terreux, qu'autant qu'on évapore à siccité la solution dans laquelle on a délayé un excès de phosphate d'argent hydraté ; on traite ensuite le résidu par l'eau froide. Cependant, avec les sels alcalins, un peu de phosphate d'argent reste dissous à la faveur du nitrate.

La même réaction se produit en présence des matières organiques telles que le sucre.

86. — Dosage de l'acide nitreux; par M. SCHWARZ (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 56).

M. Millon a proposé un procédé très-expéditif pour doser l'urée (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 429); ce procédé est basé sur cette propriété de l'urée de se décomposer complétement en acide carbonique et en azote quand on la met en présence de l'acide nitreux.

M. Schwarz, qui semble ignorer ce procédé, vient de publier un mode de dosage de l'acide nitreux, fondé sur le même principe que le procédé de M. Millon.

Dans le procédé de M. Schwarz, on introduit le nitrite dans l'un des ballons de l'appareil que MM. Will et Frésénius ont proposé dans le temps pour l'essai des carbonates ; on ajoute une dissolution d'urée, on bouche et on pèse.

On aspire ensuite pour faire arriver l'acide sulfurique, qui décompose le nitrite et détermine par là la réaction.

L'opération marche rapidement ; quand elle est terminée on fait passer de l'air atmosphérique, on pèse de nouveau ; le poids indique l'azote et l'acide carbonique qui se sont échappés.

Une perte = 1,000 correspond à 0,7600 d'acide nitreux.

M. Schwarz a ainsi obtenu, pour un nitrite double de plomb et de potasse

	I.	II.
	$AzO^3 = 28{,}91$ pour 100.	29,33 pour 100.

D'après le dosage du plomb et de la potasse il fallait 29,20 pour 100 d'acide nitreux.

87. — Sur le dosage de l'acide phosphorique et sa séparation d'avec les oxydes; par M. H. Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVI, p. 218).

L'acide phosphorique pur, tenu en dissolution dans l'eau, se dose ordinairement en évaporant cet acide avec de l'oxyde de plomb récemment calciné et en chauffant au rouge le produit de l'évaporation. La dissolution doit être exempte de bases; elle ne doit pas non plus renfermer d'acides qui pourraient former des sels fixes avec l'oxyde de plomb.

Quand la dissolution d'acide phosphorique se trouve dans ce dernier cas on détermine l'acide en le transformant en phosphate ammoniaco-magnésien; il est vrai que cette opération exige une série de précautions qui sont entièrement inutiles quand on procède inversement; c'est-à-dire quand on précipite la magnésie par le phosphate de soude ammoniacal.

Avant tout il faut s'assurer que l'acide à doser est réellement l'acide phosphorique ordinaire; ensuite il ne faut pas chauffer la dissolution de peur d'obtenir de l'hydrate de magnésie.

L'ammoniaque pure ne doit pas être remplacée par le carbonate d'ammoniaque car il se formerait un carbonate de magnésie et d'ammoniaque qui se dépose lentement, le précipité peut même être exempt de phosphate double, qui ne se dépose que quand on a ajouté de l'ammoniaque libre.

D'après un dosage fait par M. Weber le carbonate double en question devrait être représenté par

$$5(CO^2,MgO)+2(CO^2,AzH^3)+21HO.$$

L'eau a été évaluée par différence

Élimination des bases au moyen du sulfure ammonique. Cette méthode n'est appliquable qu'en l'absence de la magnésie et des

terres alcalines. Elle doit être rejetée aussi quand il y a du fer en présence; le sulfure de fer qui se précipite est exempt d'acide phosphorique, mais la dissolution retient une certaine quantité de fer que l'on retrouve ensuite dans le phosphate de magnésie provenant de la précipitation de l'acide phosphorique. M. Weber a constaté que par la voie sèche on n'arrive pas mieux à une sulfuration complète du fer uni à l'acide phosphorique.

Élimination de l'acide phosphorique d'après le procédé de M. Berthier. — Ce procédé consiste, comme on sait, à précipiter par l'ammoniaque l'acide phosphorique contenu en dissolution en présence du sesquioxyde de fer. D'après de nombreuses expériences M. H. Rose a été conduit à rejeter ce procédé dans les cas d'analyse quantitative.

Élimination par la fusion avec les carbonates alcalins. — Plusieurs phosphates se décomposent en entier quand on les fait fondre avec des carbonates alcalins. De ce nombre sont les phosphates de zinc, de manganèse, de cuivre, de sesquioxyde de fer, et, contrairement aux assertions de M. Frésénius (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 186), le phosphate de magnésie. M. Weber s'est assuré de ce fait, en faisant fondre ce phosphate avec un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude.

Des dosages faits par M. Weber établissent que ce procédé de séparation est à préférer à celui par le sulfhydrate d'ammoniaque quand il s'agit d'opérer sur du phosphate ferrique.

Séparation de l'oxyde uranique. Le phosphate d'urane ne peut être décomposé en entier par les carbonates alcalins; on ne réussit pas davantage en faisant bouillir ce phosphate avec de l'hydrate de potasse.

Aux deux procédés indiqués par M. Werther (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 140), l'auteur propose de substituer le suivant :

On mêle le phosphate d'urane avec le triple de son poids de carbonate de soude et avec autant de cyanure de potassium, et on fait fondre dans un creuset de platine. D'abord, la masse écume fortement, ce qui exige qu'on modère le feu au commencement. Quand la mousse a cessé de se produire on chauffe hardiment jusqu'à ce que la matière soit en fusion tranquille, après quoi on ajoute un morceau de cyanure de potassium; on recouvre le creuset et on retire la lampe.

Après le refroidissement on fait dissoudre la masse dans l'eau,

on ajoute une petite quantité de sel ammoniac pour faciliter le dépôt de l'oxyde d'urane, qu'on lave ensuite avec de l'eau qui contient un peu de sel ammoniac en dissolution.

Par la calcination, l'oxyde sec jaunit facilement même dans un creuset couvert; cela tient à un peu d'alcali qu'il a retenu. Mais si on le calcine dans une atmosphère d'hydrogène on peut l'obtenir d'un poids constant. Cependant, comme il contient de l'alcali, on le dissout dans l'acide nitrique ; on précipite l'urane par l'ammoniaque et on lave le précipité avec de l'eau contenant du sel ammoniac.

Le liquide qui a été séparé de l'oxyde uraneux, renferme tout l'acide phosphorique ainsi que du cyanure et du carbonate de soude ; on le neutralise par l'acide chlorhydrique et on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

M. H. Rose a encore essayé d'un autre moyen pour séparer l'acide phosphorique d'avec l'oxyde uranique. Ce moyen ne donne pas de bons résultats; si, cependant, nous le rapportons c'est pour empêcher les chimistes, qui voudraient chercher une méthode de séparation, de perdre leur temps en suivant un procédé qui a échoué entre les mains de M. H. Rose.

Le phosphate d'urane ayant été dissous dans l'acide nitrique, on le traita par du carbonate d'ammoniaque qui a redissous le précipité qu'il avait d'abord formé. En ajoutant ensuite du sulfate de magnésie et du chlorhydrate d'ammoniaque, on obtint un précipité jaune en majeure partie formé par le carbonate de magnésie ammoniacal qui a été mentionné plus haut. Si ensuite on ajoutait de l'ammoniaque, il se précipitait du phosphate ammoniaco-magnésien exempt d'oxyde d'urane. Le précipité augmenta de jour en jour, mais il fut impossible d'arriver à une séparation nette.

Séparation de l'acide phosphorique d'avec l'acide chromique. On avait essayé de séparer ces deux acides en réduisant l'acide chromique en oxyde de chrome et faisant fondre ensuite le phosphate chromique avec du carbonate de soude. La séparation était difficile, et il y avait toujours une certaine quantité d'oxyde de chrome qui échappait au dosage.

Le procédé qui vient d'être appliqué au phosphate d'urane a réussi avec celui de chrome. C'est M. Weber qui s'est chargé de le démontrer. Cependant M. H. Rose ajoute que ce procédé ne réussit pas toujours.

Séparation de l'acide phosphorique au moyen de l'alcool et de

l'acide sulfurique. Depuis longtemps on sépare l'acide phosphorique des os en décomposant ceux-ci par l'acide sulfurique et traitant ensuite par l'alcool, qui dissout l'acide phosphorique.

De son côté, M. Rammelsberg a séparé l'acide phosphorique d'avec l'alumine en décomposant le sel par l'acide sulfurique, ajoutant ensuite du sulfate de potasse et séparant l'acide phosphorique au moyen de l'alcool.

M. H. Rose s'est assuré que par ce procédé il échappe toujours une certaine quantité d'acide phosphorique entraîné par l'alumine.

Sur l'autorité d'une foule d'expériences, l'auteur affirme que le procédé de séparation au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique ne peut fournir des résultats exacts.

Procédé de M. H. Rose. Après avoir expérimenté et discuté les différentes méthodes, M. H. Rose termine en donnant un procédé nouveau qui semble devoir faire faire un pas à la question si délicate de la séparation des oxydes d'avec l'acide phosphorique. Ce procédé consiste à déplacer les bases par le protoxyde de mercure, ce que M. H. Rose réalise à l'aide d'un artifice particulier. Voici la marche qu'il a suivie :

On fait dissoudre le phosphate dans l'acide nitrique avec la précaution d'éviter un trop grand excès de ce dernier. La dissolution acide est versée dans une capsule de porcelaine dans laquelle on met du mercure en quantité suffisante pour qu'il en reste un petit excès à l'état de métal. Ensuite on évapore à siccité au bain-marie.

Si la masse sèche devait perdre encore un peu d'acide nitrique, il n'y a d'autre moyen pour éloigner cet acide que d'ajouter un peu d'eau et de faire évaporer de nouveau. On est souvent obligé de réitérer cette opération, car l'exactitude des résultats est intimement liée à l'absence de l'acide nitrique libre.

Quand on ne perçoit plus l'odeur de l'acide nitrique, on dissout la masse dans l'eau, on filtre et on lave tant que les eaux de lavage laissent un résidu sur la lame de platine.

Le liquide filtré contient les bases qui étaient unies avec l'acide phosphorique ; il renferme, en outre, du protoxyde et un peu de deutoxyde de mercure. On ajoute de l'acide chlorhydrique, et si le précipité est considérable, on filtre, sinon on peut immédiatement ajouter de l'ammoniaque, qui produit aussitôt le précipité noir caractéristique des sels mercureux, mêlé du précipité blanc formé par le deutoxyde de mercure.

On sépare le précipité par la filtration. Cette opération doit se faire rapidement et autant que possible à l'abri de l'air, pour empêcher la chaux (s'il y en a) de se carbonater, et s'il y a de la magnésie, il faut ajouter un peu de chlorure ammonique pour éviter qu'elle ne soit précipitée par l'ammoniaque.

Si la dissolution a contenu du fer, le précipité formé par l'ammoniaque ne renferme, après calcination, que fort peu d'oxyde de fer. Si cependant ce résidu d'oxyde devait être plus abondant, cela prouverait que tout l'acide nitrique n'a pas été évaporé, ou qu'il ne s'était pas formé assez de protoxyde, et par conséquent l'opération serait à recommencer, car ce résidu renferme de l'acide phosphorique et de la magnésie.

Quoi qu'il en soit, le résidu mercurique bien lavé ne doit pas être jeté. Il faut le calciner et examiner ce qui reste. S'il y a des phosphates, il faut recommencer l'opération ; s'il ne renferme que du carbonate de chaux ou de magnésie, il suffit de le faire dissoudre dans l'acide chlorhydrique et de l'ajouter à la dissolution dans laquelle le précipité s'était formé.

On peut encore débarrasser la dissolution nitrique du mercure qu'elle contient, en faisant évaporer la dissolution dans un creuset de platine, et en calcinant le résidu. On évite ainsi la présence des sels ammoniacaux que, par l'autre moyen, on introduit dans la dissolution et qu'il faut ensuite éliminer. Si cependant le phosphate à examiner devait contenir des alcalis, il faudrait ajouter au résidu sec de petites quantités de carbonate d'ammoniaque pour carbonater les alcalis provenant de la décomposition du nitrate. Sans cette précaution, le creuset risquerait d'être attaqué.

Le résidu calciné sert à reconnaître les bases en présence.

Il s'agit maintenant de doser l'acide phosphorique contenu dans le résidu insoluble dans l'eau. Ce résidu renferme du phosphate et du nitrate mercureux, ainsi que du mercure métallique.

On fait donc sécher le filtre contenant les sels de mercure ; puis on introduit ces derniers dans un creuset de platine, et on ajoute un excès de carbonate de soude, ou mieux encore un mélange formé d'équivalents égaux de carbonate de potasse et de carbonate de soude. Ensuite on roule le filtre en boulette que l'on enterre dans le mélange, et on recouvre le tout d'une couche de carbonate de soude. Après cela, on chauffe pendant une demi-heure, modérément et de manière à éviter la fusion des mélanges. Le mercure

métallique et les sels de mercure, moins le phosphate mercureux, se volatilisent de cette manière. Au bout d'une demi-heure, on pousse vivement le feu et on laisse refroidir ; le résidu est entièrement soluble dans l'eau chaude, s'il ne renferme pas d'oxyde de fer. Ensuite on sursature avec de l'acide chlorhydrique, et on ajoute du sulfate de magnésie, du chlorure ammonique et de l'ammoniaque pour précipiter l'acide phosphorique.

Voici les précautions à suivre pour réussir avec ce procédé : il faut ajouter à la dissolution nitrique du phosphate assez de mercure pour que la masse desséchée contienne encore distinctement des gouttelettes de mercure métallique. Si on n'en aperçoit plus, il faut ajouter de l'eau et du mercure à la masse et faire évaporer de nouveau. Le bain-marie seul doit servir à l'évaporation, et il faut absolument éviter l'action du feu nu, sous peine de perdre de l'acide nitrique et des nitrates.

Si les phosphates à examiner devaient contenir des bases faibles, il faut modifier quelque peu le procédé ci-dessus. Dans ce cas se trouvent tout particulièrement les phosphates d'alumine et de sesquioxyde de fer : les nitrates de ces bases perdent de leur acide, même à la chaleur du bain-marie, et deviennent en grande partie insolubles dans l'eau.

Si le phosphate contient du fer, on opère ainsi qu'on vient de le dire. La majeure partie de l'oxyde de fer reste mêlé au résidu insoluble de phosphate mercureux ; une petite quantité de fer est entraînée dans la dissolution. On dose le fer contenu dans cette dernière; quant au résidu, on le fait fondre avec du carbonate de soude. Si l'on a opéré convenablement, on obtient l'oxyde de fer complétement exempt d'acide phosphorique qui a passé dans la dissolution à l'état de phosphate de soude.

Si, dès le commencement, on a fait évaporer le mélange de soude et de phosphate de fer à une trop forte chaleur, on observe parfois un résidu peu soluble dans l'acide chlorhydrique, c'est de l'oxyde de platine, qui n'entrave pas pour cela l'opération, à la condition, toutefois, de précipiter avec un grand excès d'ammoniaque, afin de redissoudre le chloroplatinate formé.

L'opération est plus compliquée en présence du phosphate d'alumine, car le phosphate d'alumine ne se décompose pas par le carbonate de soude. Dans ce cas, il faut ajouter de la silice à la matière en fusion, pour pouvoir déplacer l'acide phosphorique.

Cette méthode doit mériter une entière confiance, puisque M. H. Rose assure que depuis trois ans elle est en usage dans son laboratoire, où elle a constamment fourni les résultats les plus parfaits.

88. — **Sur la séparation de l'acide phosphorique d'avec les bases en général et de l'alumine en particulier**; par M. H. Rose (*Annalen der Physik und Chemie,* t. LXXVIII, p. 217).

Le titre sous lequel M. H. Rose publie son travail, sur la combinaison que l'acide phosphorique forme avec l'alumine, nous faisait espérer que le difficile problème de la séparation de ces deux substances serait enfin résolu. Malgré les efforts persévérants de M. H. Rose, la question reste indécise : les chimistes seront encore obligés de recourir au procédé de Berzélius, procédé qui consiste à faire fondre le phosphate avec du carbonate de soude et de la silice. En dernière analyse, M. H. Rose recourt lui-même à cette méthode et la déclare comme la seule bonne.

Au reste, voici le fait qui sert de point de départ au travail de M. H. Rose :

Une dissolution aqueuse d'acide phosphorique ne peut pas être précipitée complétement par le carbonate de baryte; elle l'est entièrement si on a ajouté préalablement de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique. Le phosphate de magnésie, dissous dans l'acide chlorhydrique, est également précipité, et tout l'acide peut se retrouver à l'état de phosphate de baryte dans le dépôt; au contraire, la magnésie se trouve en totalité dans la dissolution.

Tous les phosphates se comportent de cette manière, excepté ceux d'alumine, de sesquioxyde de fer et de quelques autres bases faibles : ces oxydes sont précipités en même temps que l'alumine.

Ce fait peut donc servir pour séparer les phosphates contenus dans des combinaisons compliquées qui contiennent, entre autres, de l'alumine. Beaucoup de roches, et notamment les basaltes, renferment des phosphates et notamment de l'apatite, qui est sans doute pour beaucoup dans la fertilité des sols qui se forment par la décomposition des basaltes.

89. — **Recherches sur l'analyse qualitative et quantitative de l'acide phosphorique**; par M. Leconte (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXIX, p. 55).

Les indications consignées par l'auteur sont les suivantes :

« Ayant mis en contact presque tous les oxydes connus avec l'acide phosphorique, le phosphate obtenu avec l'oxyde d'uranium offrit sur tous les autres une grande supériorité sous le rapport de son insolubilité presque absolue dans l'eau, et de la rapidité avec laquelle il se dépose en laissant une liqueur claire. De nombreuses expériences ont prouvé la certitude avec laquelle les sels solubles d'urane décèlent la présence de l'acide phosphorique partout où il se rencontre; les deux faits suivants constatés un grand nombre de fois, suffiront pour le prouver.

« 1° 0gr,05 d'acide phosphorique sirupeux, ajoutés à 4 litres d'eau distillée, fournirent avec l'azotate d'urane un précipité très-abondant, à l'aide de l'ébullition; des sels de soude, de potasse, d'ammoniaque, de chaux, de magnésie (dans ces deux derniers cas la liqueur fut acidulée de manière à rester limpide), ajoutés à la liqueur précédente n'empêchèrent pas le précipité de se former; les mêmes sels ajoutés à de l'eau distillée ne précipitèrent pas l'azotate d'urane.

« 2° Du phosphate de chaux fut dissous dans l'acide chlorhydrique, la liqueur très-étendue donna un précipité très-abondant.

« Le dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates solubles est très-simple. On fait une solution d'azotate d'urane dont chaque centimètre cube précipite 0gr,001 d'acide phosphorique; on prend un poids connu du phosphate à analyser, on le dissout dans un volume connu d'eau distillée, ayant soin de le neutraliser; 50 centimètres cubes de cette liqueur sont portés à l'ébullition dans un petit ballon, et, à l'aide d'une burette graduée, on y verse l'azotate d'urane jusqu'à ce que la liqueur surnageant le précipité soit limpide, ayant soin de faire bouillir pendant une seconde après chaque addition de liqueur normale. »

90. — Procédé de dosage de l'acide phosphorique, au moyen d'une liqueur normale; par M. E. Cottereau (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXVIII, p. 128).

Voici les détails que fournit l'auteur sur son procédé :

« Le moyen que nous proposons est basé : 1° Sur la propriété que possèdent les dissolutions de potasse et de soude, de transformer les phosphates insolubles en phosphates de potasse ou de soude solubles à la température de l'ébullition; 2° Sur la propriété dont jouit le nitrate d'argent de précipiter les phosphates de potasse ou de soude, en formant un phosphate d'argent dont la composition est représen-

tée par $PhO^5,2(AgO)$, et qui se dépose de plus en plus facilement en laissant s'éclaircir le liquide surnageant, au fur et à mesure que la précipitation devient plus complète, particularité qui permet de saisir le moment où la réaction est terminée. Voici comment nous opérons :

« On prend un poids connu du ou des phosphates insolubles à analyser (1) qu'on fait bouillir pendant quelque temps avec quatre fois autant de carbonate de soude pur, dans 8 à 10 volumes d'eau distillée. Il se forme du phosphate de soude et un carbonate insoluble ; on filtre afin de séparer le carbonate insoluble formé et les sulfates qui pourraient exister dans le mélange à analyser ; on lave le filtre à deux reprises avec de l'eau distillée bouillante : cette filtration s'opère avec une grande rapidité. On recueille ensuite les liqueurs filtrées et on les mélange parfaitement. Cela fait, on y ajoute une quantité d'acide nitrique pur suffisante pour obtenir une réaction neutre aux papiers-réactifs : de cette manière on sature l'excès de carbonate de soude employé pour la transformation des phosphates insolubles en phosphates solubles ; puis on divise le liquide en deux portions parfaitement égales qu'on introduit séparément dans deux matras d'essai : on ajoute alors successivement à ces portions de liquide, centimètre cube par centimètre cube, une liqueur normale de nitrate d'argent, faite de telle manière que chaque centimètre cube représente une portion connue d'oxyde d'argent. La dissolution titrée dont nous nous servons, se prépare en dissolvant dans un litre d'eau distillée $48^{gr},57$ d'azotate d'argent pur fondu, de telle sorte que 1 centimètre cube de liquide représente 0,04857 d'azotate d'argent correspondant à $0^{gr},01$ d'acide phosphorique. On agite, et après une minute d'agitation, on ajoute un nouveau centimètre cube de liqueur normale ; on agite de nouveau, et l'on continue des additions de liquide normal et des agitations successives, jusqu'à ce que le liquide s'éclaircisse parfaitement par le repos, et cet éclaircissement, avons-nous dit, n'a lieu que lorsque la saturation est complète. Il est très-facile d'observer le moment où le liquide est éclairci, parce que le col du matras d'essai étant très-étroit, rend cette manipulation très-simple. Ce liquide étant éclairci, chaque centimètre cube de liqueur titrée qu'on a été

(1) Les phosphates solubles peuvent toujours être ramenés à l'état de phosphates insolubles par double échange.

obligé d'employer, représente $0^{gr},01$ d'acide phosphorique, et avec un peu d'habitude, on arrive à trouver la proportion de cet acide à 1 demi-centième près.

« S'agit-il d'analyser un engrais qui peut contenir des chlorures et des sulfates solubles et insolubles avec les phosphates terreux insolubles, on commence ordinairement par chercher la quantité de sels solubles qui existe dans un poids donné de matière. Les chlorures se trouvent éliminés par cette opération et il n'y a pas à craindre qu'il se forme ultérieurement du chlorure d'argent dans l'essai de l'acide phosphorique. Quelquefois cependant, il arrive qu'on a affaire à des mélanges de phosphates insolubles et de phosphates solubles; mais alors ces derniers sont entraînés avec les matières solubles, et il est toujours facile de les faire passer à l'état de phosphates insolubles sans toucher aux chlorures. Un second dosage donne la quantité d'acide phosphorique qu'ils renferment. Nous ferons remarquer que les silicates que l'on rencontre souvent dans les matières où l'on recherche l'acide phosphorique ne nuisent en rien au succès de l'opération.

« Enfin nous ajouterons que tous les précipités de phosphate d'argent provenant des essais peuvent être recueillis, et transformés au moyen du carbonate de soude, en phosphate sodique et en carbonate d'argent. Ce dernier peut être ensuite décomposé par l'acide nitrique et reconstituer du nitrate d'argent que l'on peut faire servir à la préparation d'une nouvelle quantité de liqueur normale. »

91. — Sur la séparation du nickel d'avec le cobalt; par M. Woehler (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXX, p. 256).

Dans la méthode de séparation que nous avons exposée (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 128,) d'après M. Liebig, on transforme les combinaisons de nickel et de cobalt en cyanures doubles à base de potassium, et on précipite le nickel par de l'oxyde de mercure.

M. Woehler propose de précipiter ensuite le cobalt à l'aide du nitrate de protoxyde de mercure. Pour cela on neutralise, par l'acide nitrique, la liqueur dont on a déjà séparé le nickel, et qui renferme le cobalt à l'état de cobalticyanure de potassium, et on ajoute une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure, aussi neutre que possible. Tout le cobalt se précipite alors à l'état de cobalticya-

nure de mercure, sous la forme d'un précipité blanc, lourd, qui se prête facilement aux lavages.

On n'a plus, dès lors, qu'à le calciner au contact de l'air, pour le transformer en oxyde noir de cobalt.

92. — Sur le dosage du cuivre par les liqueurs titrées; par M. d'Hubert (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 174).

Ce mémoire ne renferme pas de faits nouveaux; on y expose en détail le procédé de M. Jacquelain (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 184); on y rapporte quelques autres expériences qui confirment celles de M. Jacquelain et on réclame, en faveur de M. Heine, la priorité de l'application du principe sur lequel M. Jacquelain a basé sa méthode.

Le procédé de M. Heine consiste à faire dissoudre dans l'acide nitrique du cuivre chimiquement pur, pris en proportions croissantes et déterminées; on ajoute ensuite de l'ammoniaque en excès et on étend d'eau distillée, en quantité connue. On obtient ainsi une série de liqueurs d'essai, de nuances différentes; on conserve ces liqueurs dans des verres de même dimension, de même couleur et de même origine, et on a soin de bien boucher.

Pour faire l'essai, on verse dans un verre de cette nature la dissolution cuivrique qu'il s'agit d'examiner, et à laquelle on avait ajouté de l'ammoniaque en excès; on étend d'eau distillée jusqu'à ce que la dissolution corresponde, par sa couleur, à la nuance bleue de l'une des liqueurs d'essai; et comme on connaît la quantité de cuivre que cette dernière renferme, ainsi que l'eau ajoutée, on peut, suivant M. Heine, déterminer d'une manière *assez approximative* la quantité de cuivre que contenait la substance qu'il s'agissait d'examiner.

93. — Sur le dosage de l'arsenic; par M. H. Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVI, p. 534).

1° *Dosage à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.*

Ce procédé est dû à M. Levol; il fournit des résultats presque aussi exacts que pour l'acide phosphorique (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 81).

Mais M. Levol propose de calciner le précipité et de le transformer ainsi en $AsO^5,2MgO$, ce qui entraîne à des pertes; car sous l'in-

fluence de la chaleur, l'ammoniaque réduit une certaine quantité d'acide arsénique. De plus, il faut exclure les creusets de platine, car l'arsenic réduit attaque facilement ce métal.

Il y a deux marches à suivre pour doser l'arsenic du sel de magnésie, en connaissant le poids de ce dernier. On lave le sel avec de l'eau ammoniacale, sur le filtre pesé, et on fait sécher à la température ordinaire sur l'acide sulfurique. On calcule alors l'arsenic d'après la formule

$$AsO^5 + 2MgO + AzH^4O + 12HO.$$

On peut hâter la dessiccation en opérant sur le vide.

Ce procédé de dessiccation entraîne à des pertes de temps; on fait mieux de sécher le sel à une température qui est exactement située à 100° C. Il perd ainsi 11 équivalents de son eau et n'en conserve plus que 1 équivalent.

Il est impossible de chasser l'acide arsénique en calcinant le sel avec le chlorure ammonique (*Annuaire de Chimie,* 1849, p. 616). On ne peut pas non plus réduire l'acide arsénique. Ainsi, M. Rose a fait calciner ce sel double dans un courant d'hydrogène avec du soufre, avec un mélange de soufre et d'ammoniaque, avec de l'oxalate d'ammoniaque pur, et jamais il n'a pu arriver à un poids constant.

Dosage de l'acide arsénieux à l'aide d'une dissolution d'or. La dissolution d'or doit être exempte d'acide nitrique; elle doit être préparée avec le chlorure d'or et de sodium. On dissout l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique et on ajoute le chlorure d'or, puis on étend d'eau et on fait digérer pendant plusieurs jours à une douce température.

L'or réduit a pris une texture cristalline; il s'attache fortement aux parois du verre, qui doivent, par cela même être très-polies; ce métal se dépose très-lentement, aussi doit-on conserver, pendant quelque temps encore, le liquide filtré; car, l'or ne se séparant qu'à la longue, il peut s'en réduire encore une petite quantité.

Cette méthode a été contrôlée par M. Weber, à qui elle a fourni des résultats très-exacts.

L'acide sulfureux réduit, comme on sait, l'acide arsénique en acide arsénieux; on peut ainsi doser l'acide arsénique au moyen des dissolutions d'or.

Séparation de l'acide arsénique par le sesquioxyde de fer, d'après la méthode de M. Berthier. On a vu plus haut que le dosage de l'acide phosphorique, à l'état de phosphate de fer, entraîne à certaines erreurs ; il en est encore de même du dosage de l'acide arsénique par cette méthode ; car la dissolution dans laquelle on a précipité l'acide arsénique, contient toujours des sels ammoniacaux qu'on ne peut enlever complétement par les lavages, qu'aux dépens d'une certaine quantité d'arséniate de fer.

En faisant sécher le tout et calcinant, même avec le plus de précautions, l'ammoniaque entraîne une certaine quantité d'acide arsénique.

Séparation de l'acide arsénique par la fusion de l'arséniate avec un carbonate alcalin. De même que l'acide phosphorique, l'acide arsénique peut souvent être séparé de ses combinaisons avec les oxydes métalliques, à l'aide de la fusion avec un carbonate alcalin. Cependant, la séparation ne réussirait point si on précipitait la dissolution acide d'un arséniate métallique au moyen d'un excès de carbonate alcalin.

Certains arséniates métalliques et terreux fournissent, avec le carbonate de soude, une masse plus ou moins fusible. Mais la décomposition n'est complète que quand le tout a été en fusion tranquille.

L'arséniate se décompose complétement de cette manière, on croit qu'il n'en est pas de même du phosphate. Il est bon d'employer pour cela un mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse, alors la fusion s'opère avec la plus grande facilité.

Cependant, cette méthode n'est pas bien exécutable à cause de la substance des vases à employer. Un creuset en porcelaine cède de la silice et de l'alumine ; le platine est attaqué et parfois perforé ; il est vrai qu'on peut prévenir ce dernier danger en ajoutant un peu de nitre à la masse, mais il n'en est pas moins vrai que cette méthode n'est exécutable que quand on n'a à opérer que sur de petites quantités d'arséniate.

Séparation de l'acide arsénique au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool. On a exposé plus haut les efforts que M. Rose a faits pour séparer l'acide phosphorique de ses bases, au moyen de l'acide sulfurique, de l'alcool et du sulfate d'ammoniaque. Il n'a réussi qu'avec le phosphate de magnésie.

L'arséniate de magnésie est également décomposable par ce

moyen. M. Weber a fait une analyse comparative qui a fourni des résultats très-exacts.

Séparation au moyen de l'acide nitrique et du mercure métallique. Ce procédé, qui consiste à séparer l'acide phosphorique à l'état de phosphate mercureux au moyen du mercure métallique, s'applique avec tout autant de succès à l'acide arsénique.

Nous avons exposé le procédé, page 142; mais dans le résidu insoluble contenant l'acide arsénique à l'état d'arséniate mêlé de nitrate mercureux basique et de mercure métallique, on ne peut pas doser l'acide arsénique comme l'acide phosphorique, et on a vu qu'il n'est pas possible de le faire fondre avec le carbonate de soude.

Dosage à l'aide de l'oxyde de plomb. Si l'acide à doser est contenu à l'état libre dans de l'eau, on peut arriver à un prompt résultat en faisant évaporer la dissolution avec un poids déterminé d'oxyde de plomb récemment calciné et en chauffant le tout.

Cependant la liqueur ne doit pas contenir de sels ammoniacaux.

Par la calcination avec l'oxyde de plomb, l'acide arsénieux se transforme complétement en acide arsénique.

Séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine. Le procédé de M. Levol (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 81) a cela de défectueux que l'on n'obtient l'arsenic qu'à l'aide d'une série d'opérations.

A ce procédé M. H. Rose propose d'en substituer un autre plus expéditif et conduisant à un résultat plus exact :

S'il s'agit d'examiner un alliage d'étain et d'arsenic on mélange cet alliage bien pulvérisé, avec 5 parties de soufre et autant de carbonate de soude sec et on fait fondre. Quand la masse a contracté une couleur brun foncé et qu'elle a cessé d'écumer, on chauffe au rouge intense et on maintient cette température jusqu'à ce que la matière soit devenue coulante. Après le refroidissement on traite par l'eau chaude; on observe parfois un résidu insoluble, noir, formé de sulfure de fer.

Le liquide filtré est étendu de beaucoup d'eau et sursaturé d'acide chlorhydrique ; il se produit ainsi un volumineux précipité jaune de sulfure d'étain et de sulfure d'arsenic. On chauffe alors à une température modérée jusqu'à ce que l'odeur de l'hydrogène sulfuré soit dégagée et on passe le liquide à travers un filtre pesé. On lave avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique; puis on dessèche et on chauffe à 100° C. dans un creuset de platine.

Le précipité est plus volumineux si l'on a fait usage d'acide sulfurique pour déplacer les sulfures métalliques ; la dessiccation exige beaucoup de temps et le filtre est plus fortement attaqué qu'avec l'acide chlorhydrique.

Après avoir fait sécher les sulfures et en avoir déterminé le poids, on les introduit dans une boule de verre pesée et pourvue, des deux côtés, de tubes de différents diamètres. Celui de l'un doit avoir au moins un quart de pouce pour ne pas être obstrué. On pèse ensuite la boule contenant les sulfures, on recourbe le tube à grand diamètre et on introduit l'extrémité recourbée dans de l'ammoniaque ; puis on met la boule en communication avec un appareil à hydrogène sulfuré que l'on dessèche par du chlorure de calcium.

Lorsque tout l'appareil est rempli d'hydrogène sulfuré, on chauffe la boule modérément d'abord, puis on augmente graduellement le feu. Il se sublime du sulfure d'arsenic et du soufre ; le premier se dissout dans l'ammoniaque, le soufre se dépose d'abord, pour se dissoudre à mesure que l'ammoniaque se transforme en sulfure par l'hydrogène sulfuré qui arrive incessamment.

On continue à chauffer sous l'influence du courant d'hydrogène sulfuré, tant qu'il se produit un sublimé jaune. Vers la fin, il faut éviter de chauffer trop fortement la boule, de peur de provoquer la décomposition partielle de l'hydrogène sulfuré; il se déposerait du soufre, ce qui pourrait faire croire que l'opération n'est pas terminée.

Après le refroidissement on coupe le tube qui contient une partie du sublimé. Et comme on ne peut enlever le contenu à l'aide de lavages ou de moyens mécaniques, on coupe le tube en plusieurs morceaux que l'on place dans une lessive de potasse qui dissout facilement le sublimé, pour peu qu'on chauffe. On réunit ensuite le tout avec le liquide ammoniacal, et on sursature par l'acide chlorhydrique, puis on ajoute peu à peu du chlorate de potasse et on chauffe lentement. L'arsenic passe à l'état d'acide arsénique et la majeure partie du soufre reste intacte. Après avoir filtré on sursature avec de l'ammoniaque et on précipite l'acide arsénique à l'état d'arséniate de magnésie et d'ammoniaque que l'on fait sécher à 100° C.

Le résidu noir, qui se trouve dans la boule, est du sulfure d'étain dont on ne peut doser l'étain par une simple pesée, à cause du soufre libre qui s'y trouve toujours. Il faut donc introduire le sulfure dans un creuset de platine taré, l'humecter avec de l'acide nitrique et doser l'étain à l'état de deutoxyde.

Le procédé qui vient d'être décrit est encore applicable quand l'étain et l'arsenic se trouvent à l'état oxydé. Au lieu de faire fondre l'alliage avec un mélange de soufre et de carbonate de soude, on peut donc l'oxyder par l'acide nitrique. On fait cette opération dans un creuset de porcelaine pouvant contenir environ 90 grammes d'eau.

Quand la réaction a cessé d'être tumultueuse et que la substance est devenue blanche, on ajoute encore un peu d'acide nitrique et on fait évaporer au bain-marie. On introduit ensuite ces oxydes secs dans un petit creuset de porcelaine taré, on enlève les particules adhérentes au creuset, à l'aide d'un filet d'eau, et on fait dessécher de nouveau au bain-marie. Quand le poids est devenu constant, on traite par l'hydrogène sulfuré ainsi que nous l'avons dit.

Cette dernière méthode a fourni de très-bons résultats; nous ferons remarquer que M. Ebelmen l'a déjà proposée. (Voy. *Annuaire de Chimie*, 1849, p. 181.)

Si dans la séparation des deux métaux on ne veut doser directement que l'étain, on peut déterminer l'arsenic à l'aide du cyanure de potassium, ainsi que l'a fait depuis longtemps M. Will. Pour cela, on oxyde l'alliage avec de l'acide nitrique, puis on calcine avec parties égales de carbonate de soude et de cyanure de potassium, et on fait fondre. L'arsenic se volatilise ainsi en entier. En traitant par l'eau la masse fondue elle retient une matière grise. La liqueur, traitée par l'acide sulfurique faible, dégage de l'acide cyanhydrique et laisse précipiter de l'oxyde stannique. A l'aide d'un courant d'hydrogène sulfuré on convertit ensuite l'oxyde d'étain en sulfure.

Le résidu gris, que nous venons de mentionner, est un mélange d'étain métallique et oxydé; on en achève l'oxydation au moyen d'un peu d'acide nitrique. Le produit est insoluble dans l'acide chlorhydrique même chaud; il constitue cette modification isomérique dont M. H. Rose s'est déjà occupé (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 128) et que M. Frémy appelle *acide métastannique*. Et comme cet acide se montre assez réfractaire envers l'hydrogène sulfuré on est obligé de faire réagir ce dernier pendant longtemps pour transformer l'oxyde en sulfure; puis on oxyde de nouveau ce sulfure en le chauffant à l'air et de cette manière on l'obtient exempt d'arsenic.

Si la quantité de sulfure est un peu considérable, on fait bien

d'ajouter de l'acide nitrique, et, enfin, un peu de carbonate d'ammoniaque pendant que la calcination s'opère.

Ce procédé ne laisse pas que d'être long; de plus, il est accompagné de difficultés sérieuses, car il exclut l'emploi des creusets de platine; quand on fait usage des creusets de porcelaine, on obtient toujours un excès d'étain ; cet excès provient de la substance même du creuset qui a été attaqué.

Il est plus simple de calciner le mélange des deux sulfures dans un creuset couvert; on commence par chauffer faiblement en augmentant graduellement le feu. Le sulfure d'arsenic se volatilise ainsi en entier et il reste du sulfure d'étain noir que l'on transforme en oxyde à l'air. Le résultat est, dans tous les cas, plus exact que celui que donne le procédé par le cyanure de potassium.

Dans tous les cas, il faut toujours examiner l'oxyde d'étain obtenu et s'assurer de l'absence de l'arsenic. On y arrive le mieux en porphyrisant cet oxyde avec un peu de carbonate de soude et de cyanure de potassium et chauffant le mélange dans un tube fermé à une extrémité; pour peu qu'il y ait de l'arsenic le tube se tapisse, à l'intérieur, d'un miroir d'arsenic métallique.

2° *Séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine.*

L'arsenic peut être complétement séparé de l'antimoine à l'aide de la chaleur. L'opération se fait le mieux sous l'influence d'un courant d'acide carbonique.

Si les deux métaux sont en dissolution, ou s'ils sont mêlés à d'autres substances, on emploie plusieurs méthodes dont il n'y a que deux qui méritent confiance.

La première s'applique surtout quand les deux métaux sont à l'état oxydé. Elle ressemble à celle que M. H. Rose a proposée pour séparer l'étain de l'antimoine. (*Annuaire de Chimie,* 1848, p. 131.)

Si donc on a à opérer sur un alliage d'arsenic et d'antimoine on le pulvérise d'abord, on l'oxyde par l'acide nitrique que l'on ajoute peu à peu et on réduit à siccité au bain-marie. On introduit la poudre blanche dans un creuset en argent, on lave soigneusement le vase avec un filet de lessive de soude et on fait évaporer à siccité au bain-marie, après quoi on fait fondre avec de l'hydrate de soude.

La seconde méthode est encore plus expéditive; elle sert quand

les deux métaux sont en dissolution. On peut encore l'employer quand ils sont à l'état d'alliage ou à l'état de sulfures.

On ajoute à la dissolution beaucoup de sel ammoniac, de l'acide tartrique, puis de l'ammoniaque en excès. La dissolution doit rester limpide; s'il s'y produisait un trouble, il faudrait filtrer, faire dissoudre le résidu dans de l'acide tartrique et ajouter encore du sel ammoniac et de l'ammoniaque. On peut prévenir cet accident en ajoutant de suite une quantité convenable de sel ammoniac.

On précipite ensuite l'arsenic à l'état d'arséniate double, de magnésie et d'ammoniaque, et on dose comme on l'a dit plus haut. Il ne faut pas laisser le précipité plus de deux heures en contact avec la liqueur, car les tartrates, que cette dernière renferme, dissolvent toujours un peu d'arséniate.

Après avoir acidulé la liqueur on la précipite par l'hydrogène sulfuré.

M. H. Rose a tiré parti de cette méthode dans les recherches médico-légales.

Cependant, il est parfois difficile de transformer l'arsenic en arséniate double de magnésie et d'ammoniaque; c'est ce qui a lieu quand un tube n'est couvert que d'une légère surface arsénicale, ou bien quand on doit opérer sur les taches arsénicales produites sur la porcelaine. Dans ce cas M. H. Rose préfère procéder de la manière suivante :

On fait naître ces taches sur la face interne d'une capsule de porcelaine, on les humecte d'un peu de sulfure ammonique, et on évapore à sec à une température modérée, et les deux sulfures qui se forment apparaissent, chacun avec la couleur qui lui est propre ; en ajoutant de l'acide chlorhydrique on voit que le sulfure d'arsenic ne change pas même en chauffant légèrement. Au contraire, le sulfure d'antimoine disparaît de suite.

Avec l'hydrogène sulfuré l'expérience n'est qu'incomplète ; cependant, on peut dissoudre les taches avec un peu de chlore, puis chauffer et précipiter ensuite par l'hydrogène sulfuré. Ce dernier moyen ne peut être employé que pour l'arsenic, car l'acide chlorhydrique qui se produit peut détruire, du moins en partie, le sulfure d'antimoine formé.

On se rappellera que cette méthode n'est qu'une modification de celle proposée par M. Frésénius, il y a déjà plusieurs années :

Dosage de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique lorsqu'ils se

trouvent réunis. M. Levol avait proposé de séparer l'acide arsénique à l'état d'arséniate double de magnésie et d'ammoniaque, l'acide arsénieux restant en dissolution.

Il est nécessaire que la dissolution renferme une grande quantité de sel ammoniac, pour empêcher la précipitation de l'acide arsénieux.

On peut encore doser l'acide arsénieux au moyen du perchlorure d'or. On peut ensuite réduire par l'acide sulfureux l'acide arsénique restant dans la dissolution que l'on peut également doser par le chlorure d'or.

94. — Dosage de l'arsenic au moyen de l'acide sulfureux; par M. Kobell (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 491).

Depuis que M. Wœhler a fait voir que l'acide sulfureux réduit l'acide arsénique, on a fréquemment employé cette réaction dans l'analyse. Dans cette réduction il se forme toujours une certaine quantité d'acide sulfurique, correspondante à l'acide arsénique décomposé. C'est sur ce fait que M. Kobell a basé son procédé de dosage de l'acide arsénique et par suite de l'arsenic métallique; il suffira, pour cela, d'un simple dosage d'acide sulfurique.

Le calcul sera donc aisé: les équivalents de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique étant entre eux comme 4 : 5, l'oxygène enlevé à l'acide arsénique sera égal *au cinquième* de l'acide sulfurique obtenu. Cette proportion d'oxygène est à l'oxygène de l'acide arsénique comme 2 : 5 et comme $5 = 2 \times 2{,}5$, il faut prendre $2\frac{1}{2}$ fois le cinquième de l'acide sulfurique obtenu pour connaître le total de l'oxygène contenu dans l'acide arsénique; or, comme $\frac{1}{5} \times 2\frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ on voit *que la moitié de l'acide sulfurique trouvé exprime l'oxygène de l'acide arsénique cherché.*

Si, comme c'est fréquemment le cas, on a affaire à du sulfure d'arsenic, on l'attaque par l'eau régale et le chlorate de potasse, on fait évaporer en ajoutant un peu d'acide sulfurique afin de chasser tout l'acide chlorhydrique, et on précipite par le chlorure de barium. Pour réduire ensuite l'acide arsénique contenu dans le liquide filtré, on opère de la manière suivante:

On introduit le liquide arsénical dans un verre cylindrique que l'on bouche au moyen d'un liége percé de deux trous. L'acide sulfureux bien lavé est dirigé au fond du verre, et quand le traitement

a duré environ trois quarts d'heure, on verse le liquide dans un ballon, on ajoute du chlorure de barium et on fait bouillir rapidement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux; cela fait, on n'a plus qu'à procéder au dosage du sulfate de baryte. Cependant ce précipité peut renfermer, parfois, un peu d'arsénite de baryte, on peut éloigner ce sel à l'aide de l'acide hydrochlorique bouillant.

Afin d'être sûr que l'acide arsénique a été complétement réduit, on peut faire passer de l'acide sulfureux dans le liquide qui a été séparé du sulfate de baryte.

M. Kobell assure qu'un dosage d'après ce procédé, n'exige pas au delà d'une heure de temps.

95. — Séparation de l'antimoine d'avec l'arsenic; par M. Ullgren (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXIX, p. 363).

L'antimoine et l'arsenic étant en dissolution à l'état de chlorure, on oxyde l'arsenic par le chlore ou un hypochlorite qui le transforment en acide arsénique; on ajoute de l'acide tartrique en grand excès, puis un sel soluble de magnésie, et enfin de l'ammoniaque en excès. Il se précipite de l'arséniate basique de magnésie et d'ammoniaque qu'on lave. L'antimoine est resté tout entier dans la liqueur.

La séparation est donc complète, et on n'a plus qu'à procéder aux dosages d'après les méthodes connues.

Cependant, pour doser l'arsenic sans passer par la réduction au moyen de l'acide sulfureux et au traitement par l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré, on fait dissoudre l'arséniate dans l'acide nitrique, on évapore à siccité dans un creuset de platine, on y ajoute une quantité connue de magnésie calcinée, et on réduit le tout en pâte à l'aide d'un peu d'eau; on évapore à sec et on calcine. La magnésie déplace l'ammoniaque sans qu'une réduction d'arsenic soit possible; mais il pourrait y en avoir une si, après avoir fait évaporer la dissolution dans l'acide nitrique, on calcinait simplement le résidu pour chasser le nitrate d'ammoniaque.

Après avoir retranché la magnésie qu'on a ajoutée, on calcule l'acide arsénique d'après le résidu, qui contient :

$$AsO^5,2MgO.$$

100 parties de ce sel correspondent à 73,593 parties d'acide arsénique ou 48,018 d'arsenic.

96. — Sur le dosage de l'antimoine et de ses combinaisons; par M. H. Rose (*Annalen der Physik und Chemie,* t. LXXVII, p. 110).

Dosage de l'acide antimonieux. — L'acide antimonieux dissous dans l'acide chlorhydrique peut être dosé comme l'acide arsénieux (voir page 150), au moyen du chlorure double d'or et de sodium. L'acide chlorhydrique doit être en grand excès, sinon l'or réduit contient de l'acide antimonique qui ne se redissout plus que très-difficilement dans l'acide chlorhydrique.

Le contact de la dissolution antimonique avec celle du chlorure d'or doit durer plusieurs jours. Au bout de ce temps, on filtre et on lave avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. L'or réduit est calciné et pesé.

Après la séparation de l'or, il est bon d'abandonner encore pendant quelques jours la dissolution antimonique contenant un excès de chlorure d'or, afin de s'assurer que l'oxydation de l'acide antimonieux a été complète.

Si cependant l'or avait entraîné de l'acide antimonique, le dépôt bien desséché doit être chauffé à une température suffisante pour que l'or entre en fusion ; l'opération doit se faire dans un mélange formé d'une partie de nitre et de 3 parties de carbonate alcalin.

M. Rose pense qu'il est bon de traiter l'or réduit de cette manière, même alors que l'on n'a pas observé de séparation d'acide antimonique.

Séparation de l'antimoine d'avec l'étain. — Il a déjà été question de cette séparation dans l'*Annuaire*, 1848, p. 131 ; M. Rose l'a basée sur l'insolubilité de l'antimoniate de soude dans l'eau.

Ce procédé cependant a beaucoup d'inconvénients. A part ce qu'il a de compliqué, il ne peut donner des résultats exacts d'abord, parce que l'antimoniate de soude est un peu soluble dans l'eau, et ensuite parce que ce sel passe par le filtre avec les eaux de lavage, du moment que la liqueur ne renferme plus de stannate.

L'auteur propose donc l'emploi de l'alcool faible. On procède alors de la manière suivante : Après avoir oxydé l'alliage, évaporé l'acide en excès, desséché et faiblement calciné les oxydes, on les fait fondre avec un grand excès d'hydrate de soude, et on les maintient en fusion pendant quelque temps. On traite ensuite par l'eau,

qui dissout entièrement le stannate, dont l'acide appartient à la modification *a*.

On ajoute ensuite de l'alcool à 83° dans le rapport de 1 volume à 3 volumes de dissolution. On mélange et on laisse déposer. Tout le stannate et le carbonate de soude sont en dissolution; l'antimoniate, au contraire, se dépose complétement; on le lave avec de l'alcool de plus en plus fort et contenant un peu de carbonate de soude, jusqu'à ce qu'un petit essai de la liqueur filtrée ne donne plus de précipité quand, aiguisé par de l'acide sulfurique, on le traite par de l'hydrogène sulfuré.

L'alcool qu'on emploie à la fin, doit être formé de 3 volumes de ce liquide à 83° sur un volume d'eau; il est indispensable d'observer cette proportion, sinon il se dissout un peu d'antimoniate.

Le précipité d'antimoniate est alors traité comme il a été dit plus haut; quant au stannate, on chasse l'alcool à l'aide de la chaleur, on sursature par l'acide sulfurique, et on précipite par l'hydrogène sulfuré.

La méthode qui vient d'être exposée peut être appliquée à la *séparation de l'antimoine d'avec l'étain et l'arsenic*, et quand l'antimoine est séparé à l'état d'antimoniate de soude, on peut séparer l'étain de l'arsenic par une des méthodes déjà décrites par M. H. Rose. Celle qu'il préfère pour l'étain, c'est le dosage à l'état d'oxyde, et celle pour l'arsenic, c'est le dosage à l'état d'arséniate double de magnésie et d'ammoniaque. (Voy. plus haut, p. 149.)

Séparation de l'acide antimonieux d'avec l'acide antimonique. — Quand ces deux acides sont en dissolution, on peut les doser en faisant deux parts de la liqueur; l'une d'elles servira à déterminer la totalité de l'antimoine; dans l'autre, on dosera l'acide antimonieux au moyen du chlorure d'or. Il est bien entendu que la liqueur ne doit pas renfermer d'acide nitrique.

Un réactif plus sensible que le chlorure d'or, c'est le nitrate d'argent. En versant ce sel dans une dissolution contenant de l'acide antimonieux et de l'acide antimonique qu'on a fait fondre avec la potasse, il se produit un précipité noir insoluble dans l'ammoniaque qui ne dissout que l'oxyde d'argent et l'antimoniate d'argent qui ont été précipités en même temps.

Dissous dans l'acide chlorhydrique, l'acide antimonieux se distingue encore de l'acide antimonique par l'action qu'il exerce sur l'acide oxalique avec lequel il donne un abondant précipité blanc.

Par un contact prolongé, l'acide oxalique précipite entièrement l'acide antimonieux de sa dissolution, pourvu que cette dernière ne contienne pas un trop grand excès d'acide chlorhydrique. Avec un grand excès d'acide oxalique, le précipité ne se produit pas immédiatement.

Cet acide n'agit que peu ou point quand l'acide antimonieux se trouve en présence de l'acide tartrique, comme dans l'émétique, par exemple. Cependant le chlorure d'or est réduit dans une pareille dissolution, et la réduction s'opère lentement.

De même, en ajoutant de la potasse à la dissolution d'émétique, le nitrate d'argent produit un précipité noir insoluble dans l'ammoniaque.

97. — Dosage du chrôme par les liqueurs titrées; par M. SCHWARZ (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 15).

Ce mode de dosage consiste à réduire l'acide chromique au moyen d'une liqueur titrée d'un sel ferreux et à apprécier la quantité de sel ferreux employée en excès, au moyen de l'hypermanganate de potasse. Ce procédé exige donc deux réductions et comme la méthode de M. Margueritte pour doser les sels ferreux (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 176) il ne fournit qu'une approximation à 2 ou 3 centièmes près: le procédé de M. Schwarz ne peut donc pas prétendre à une grande précision.

La dissolution ferreuse doit renfermer $2^{gr},1$ de fer; la liqueur titrée de permanganate de potasse doit être graduée de manière à ce que $100^{c.c}$ de liqueur suffisent pour oxyder complétement le sel de fer.

1 gramme de fer correspond à $0^{gr},3143$ de chrome, à $0,4571 Cr^2O^3$ et à 0,6000 d'acide chromique.

Si donc il a fallu $a^{c.c}$ de caméléon pour opérer l'oxydation du protosel de fer, la substance contiendra $(100-a)$ pour 100 de chrome, d'oxyde ou d'acide chromique, puisque pour connaître la contenance de chrome en centièmes on a dû prendre $0^{gr},660$ de substance.

Si, au contraire, on veut évaluer l'oxyde Cr^2O^3 on prend $0^{gr},960$ et 1,260 si on veut connaître l'acide chromique.

L'agent réducteur, sel ferreux, doit être employé en excès, sinon il se forme facilement un précipité brun de $Cr^2O^3+CrO^2$. La liqueur

titrée de fer, se conserve, d'après l'auteur, au moins six semaines sans la moindre altération; mais celle de caméléon s'altère un peu plus facilement.

Pour oxyder les sels ou minerais de chrome dont on veut faire l'essai, on opère de la manière suivante : On pulvérise la substance et si on veut doser l'oxyde en centièmes, on en introduit $0^{gr},960$ dans un creuset d'argent contenant de la potasse caustique en fusion tranquille, puis on ajoute peu à peu de petits fragments de chlorate de potasse fondu. L'oxygène qui se dégage produit une vive effervescence, mais bientôt le liquide jaunit et devient parfaitement limpide.

Après avoir fait dissoudre la masse saline dans l'eau, on la sursature avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'elle prenne une coloration orange; en cet état, elle est propre à être traitée par le liquide réducteur.

Les différentes réactions qui se passent durant le dosage du chrome peuvent être influencées par des substances étrangères qui exercent elle-mêmes une action oxydante; telles sont l'acide hyperchloreux, on s'en débarasse par la calcination. L'acide nitreux qui oxyde le protoxyde de fer et réduit en même temps l'acide chromique; pour éliminer l'acide nitreux on fait bouillir la dissolution avec du sel ammoniac jusqu'à ce que la réaction alcaline ait disparu; il se forme alors du nitrite d'ammoniaque qui se décompose en eauet en azote à 50° C.

Le sel ammoniac détruit également l'acide manganique, il se sépare du peroxyde MnO^2.

L'acide ferrique qui pourrait se former, se décompose déjà au contact de l'eau chaude.

98. — Sur le dosage de l'urane; par M. Patera (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 182).

Le moyen proposé par M. Patera est expéditif et paraît susceptible d'être appliqué à la préparation de l'urane en grand; il est basé sur l'insolubilité de l'uranate acide de potasse.

On fait dissoudre une quantité pesée du minerai dans de l'acide nitrique, on sépare la liqueur de la silice et on l'additionne de carbonate de potasse en excès. On obtient ainsi une dissolution d'uranate neutre de potasse et exempte des différents oxydes métalliques, qui ont tous été précipités à l'état de carbonate.

On fait évaporer la dissolution d'uranate dans une capsule en argent doré, et on calcine le résidu sec. Il en résulte de l'uranate acide insoluble dans l'eau, et qui se prête, par conséquent, sans difficulté aux lavages.

99. — Observations sur le dosage de la chaux ; par M. Alvaro Reynoso (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXIX, p. 527).

L'auteur s'est proposé d'examiner les circonstances qui pouvaient influencer le dosage de la chaux lorsqu'on précipite celle-ci sous forme d'oxalate. Il fait connaître des cas nombreux dans lesquels l'oxalate de chaux se transforme et disparaît.

Ainsi l'oxalate de chaux donne, sous l'influence d'un sel soluble de cuivre (chlorure, sulfate, oxalate), de l'oxalate de cuivre.

« On a constaté la présence de la chaux dans la liqueur qui a été séparée de l'oxalate de cuivre formé. Le précipité composé de 1 équivalent de chlorure de calcium et de 1 équivalent d'oxalate d'ammoniaque se dissout dans le chlorure de cuivre versé tout d'une seule fois; mais, par un long repos, l'agitation ou l'ébullition de la liqueur, il se forme un précipité dont l'analyse a donné pour composition celle de l'oxalate de cuivre; quand on verse le chlorure de cuivre peu à peu, l'oxalate de chaux se transforme en oxalate de cuivre, et il se forme un sel de chaux soluble.

« L'oxalate de cuivre se précipite et ne se redissout plus dans un excès de chlorure de cuivre. Le fait de la dissolution de l'oxalate de chaux dans le chlorure de cuivre et de la précipitation subséquente de l'oxalate de cuivre semble être analogue à ce qui se passe lorsqu'on prépare du phosphate ammoniaco-magnésien en présence d'un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque. Cette propriété ne tient pas exclusivement au chlorure de cuivre, puisque d'autres sels (chlorure de calcium, chlorhydrate d'ammoniaque et chlorure de sodium) retardent également la précipitation de l'oxalate de cuivre.

« L'oxalate de chaux, en présence d'un grand excès de quelques sels (chlorures de sodium, de calcium, chlorhydrate d'ammoniaque), se dissout dans le chlorure de cuivre même lorsqu'on verse celui-ci goutte à goutte. Cependant, dans ce cas, il faut éviter autant que possible les vibrations qui occasionnent la formation et la précipitation de l'oxalate de cuivre, qui ne se dissout plus dans l'excès du sel de cuivre; du reste, ce précipité se forme au bout d'un certain temps.

« Quand on verse un excès d'oxalate d'ammoniaque dans le chlo-

rure de calcium et qu'ensuite on y ajoute un sel de cuivre, il n'y a pas alors de dissolution ; on obtient un précipité d'oxalate de cuivre, et un sel soluble de chaux reste dans la liqueur ; mais, si l'on fait cette expérience en présence d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, l'oxalate de cuivre ne se précipite pas immédiatement, et la dissolution reste claire pendant un certain temps.

« L'oxalate de chaux, bouilli avec des sels solubles d'argent, de plomb, de cadmium, zinc, nickel, cobalt, strontiane, baryte, éprouve une double décomposition, de manière qu'il reste un sel soluble de chaux dans la liqueur et un précipité d'oxalate sur ces métaux.

« Ainsi l'oxalate de chaux est décomposé par tous les sels solubles de métaux capables de former des oxalates insolubles et des sels solubles de chaux.

« La décomposition s'opère d'autant mieux que l'équivalent du métal qui remplace la chaux est plus élevé.

100. — Nouveau procédé pour reconnaître l'iode et le brôme; par M. Alvaro Reynoso (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 285).

Voici comment on procède pour l'iode. On prend un petit tube fermé par un bout, et l'on y met un morceau de bioxyde de barium ; on y ajoute de l'eau distillée, de l'acide chlorhydrique pur et de l'empois d'amidon ; on attend que l'on voie venir des bulles à la surface pour y ajouter l'iodure. On voit à l'instant une coloration qui est d'un rose bleu, si la quantité d'iode est peu considérable, et d'un bleu bien foncé, si la quantité d'iode est notable.

Quand les iodures se trouvent mêlés avec des chlorures, sulfures, sulfites ou hyposulfites, le procédé est tout aussi exact; seulement, comme par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure il se produit de l'hydrogène sulfuré qui est décomposé par l'eau oxygénée, et que les hyposulfites et sulfites passent à l'état de sulfate en absorbant de l'oxygène, il faut une plus grande quantité d'eau oxygénée que si l'iodure était pur.

Par ce procédé, on décèle très-bien dans l'urine d'un malade prenant $0^{gr},10$ d'iodure de mercure matin et soir la présence de l'iode.

Dans les cendres de l'éponge, ce procédé accuse la présence des iodures. Une goutte d'une dissolution de $0^{gr},010$ d'iodure de potassium dissous dans un litre d'eau produit, chaque fois qu'elle tombe

dans le tube, une coloration bleue assez manifeste à la surface. En agitant, la couleur bleue disparaît et la liqueur prend une teinte rose; en ajoutant une nouvelle goutte, on obtient de nouveau la coloration bleue à la surface. Ainsi ce procédé indique très-commodément moins de $\frac{1}{100000}$ d'iodure de potassium.

Pour le brome, le procédé est le même; seulement, au lieu de mettre de l'amidon, on met de l'éther; on agite, le brome se dissout dans l'éther et se colore en jaune plus ou moins foncé, selon la quantité. On peut supprimer l'éther et mettre simplement de l'amidon, on a alors un précipité jaune rougeâtre, dans tout le tube, de bromure d'amidon.

L'éther n'enlève pas le brome au bromure d'amidon, tandis que l'inverse a lieu.

101. — Recherche de l'iode par l'amidon; par M. THOREL (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 486).

L'on introduit 50 ou 60 grammes de la matière à examiner dans une petite fiole à médecine (si c'est un solide, on le délaye dans un peu d'eau), on ajoute huit gouttes d'acide nitrique et autant d'acide chlorhydrique, et l'on chauffe après avoir mis à l'orifice de la fiole un papier enduit d'empois d'amidon un peu liquide.

102. — Sur les caractères de la baryte et de la strontiane au chalumeau; par M. MUSPRATT (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXXII, p. 118).

On sait qu'il est difficile de reconnaître la strontiane au chalumeau. Le plus souvent on la confond avec la chaux quand ces bases sont en combinaison avec l'acide sulfurique.

Les ouvrages de chimie attribuent à la strontiane la propriété de colorer en cramoisi la flamme du chalumeau. Cependant M. Muspratt n'a pu observer cette coloration qu'avec les sels de strontiane solubles dans l'eau et renfermant de ce liquide; la coloration disparaît toutes les fois que l'eau était volatilisée.

Le sulfate, le phosphate et le carbonate de strontiane n'ont pas produit la moindre coloration, pas plus que le chlorure de strontium; mais quand on humectait ce dernier avec de l'eau, on put observer la réaction caractéristique, qui durait aussi longtemps que l'eau n'était pas complétement volatilisée.

Le baryte caustique communique à la flamme une coloration jaunâtre, le nitrate et surtout l'acétate la colorent en vert. La coloration cramoisie l'emporte quand on expérimente avec un mélange à parties égales de chlorure de barium et de nitrate de strontiane. Elle est masquée entièrement quand on se sert d'un mélange d'acétate de baryte et de nitrate de strontiane.

L'acétate de strontiane sec ne donne pas de coloration tranchée ; mais quand on le pétrit avec de l'eau, il produit une très-belle flamme cramoisie, et le chlorure de barium qu'on peut ajouter ne détruit en rien cette réaction.

Avec un mélange de chlorure de barium, de strontium et de calcium, on n'observe que la flamme du strontium. Mais la moindre trace de soude anéantit cette coloration en faisant prévaloir celle qui est propre au sodium.

Un mélange de sels de potasse et de sels solubles de strontiane laisse reconnaître la présence des deux espèces de bases; la flamme est cramoisie et l'essai paraît violet.

103. — Mémoire sur les alliages considérés sous le rapport de leur composition chimique; par M. Levol (*Revue scientifique*, t. XXXVI, p. 366). — **Même sujet** (*même Recueil*, t. XXXV, p. 334).

« Il y a lieu de s'étonner de l'indifférence des chimistes modernes à l'égard des alliages, quand on considère le zèle et la persévérance avec lesquels ils étudient tous les jours des composés, sans aucun doute beaucoup moins dignes de fixer leur attention. L'étude des alliages est, en effet, restée à peu près stationnaire depuis les travaux des anciens chimistes, on pourrait presque dire des alchimistes; et, quoiqu'aussi utile pour l'industrie qu'intéressante au point de vue de la science, elle est si peu avancée qu'on n'est point encore fixé sur la question de savoir si les composés métalliques obéissent comme les autres combinaisons aux lois des proportions définies. A la vérité on connaît bien quelques faits en faveur de l'affirmative, et des savants très-recommandables paraissent l'adopter dans leurs ouvrages; mais on s'aperçoit aisément que les données expérimentales leur ont manqué pour asseoir leur opinion sur ce point d'une manière définitive. »

Nul chimiste n'était plus propre que M. Levol à éclairer un sujet aussi important; nous regrettons que l'étendue de son travail ne nous permette pas de le reproduire en entier, nous nous contente-

rons de faire connaître les considérations générales et les conclusions.

« Le nom d'alliage donné aux composés que l'on peut obtenir en fondant ensemble certaines substances métalliques, semble rappeler, par son défaut de précision, le vague des idées sur la véritable nature de ces composés. En effet, tandis que certains chimistes penchent à les regarder comme de véritables combinaisons chimiques, obéissant comme celles-ci aux lois des proportions définies, d'autres, au contraire, paraissent plus disposés à les considérer comme des composés qui n'offriraient aucunes proportions fixes et déterminées par le nombre illimité des proportions diverses qu'ils peuvent présenter. Si, *à priori*, nous adoptons la première manière de voir, nous trouvons d'abord en sa faveur, parmi les faits acquis à la science, que tous les métaux ne sont point susceptibles de contracter cette union qui produit les alliages. En vain tentons-nous, par exemple, d'allier le zinc avec le bismuth, le fer avec l'argent, le mercure avec le platine, etc., nous ne pouvons y parvenir. On parvient bien à obtenir par la fusion un mélange intime de zinc et de bismuth, d'argent et de fer; mais au moment du refroidissement, les deux métaux se séparent, chacun d'eux occupe alors la place assignée par sa pesanteur spécifique et retient à peine quelques traces du métal auquel il était mélangé pendant la fusion. En second lieu, dans les cas les plus ordinaires, les densités calculées diffèrent dans les alliages de leurs densités déterminées expérimentalement. Enfin, on trouve dans la nature certains alliages dont les éléments sont en proportions définies, et si, dans nos expériences, nous ne réussissons qu'imparfaitement à obtenir des alliages ainsi constitués, cela tient évidemment à l'état physique qu'affectent la plupart des métaux. On peut en effet comparer le métal excédant, et qui trouble l'harmonie, à une sorte d'eau mère qui, au moment de la cristallisation d'un sel, se solidifierait pêle-mêle avec ce sel, et s'opposerait ainsi à ce qu'on pût discerner sa véritable composition.

« D'après ces considérations, j'ai cru pouvoir admettre *à priori*, comme point de départ de mon travail, que les alliages sont dans de certaines limites de véritables combinaisons définies, très-faibles à la vérité (1); parmi ces composés, ceux dont les proportions s'écar-

(1) L'affinité est si peu énergique entre les substances métalliques, même entre celles qui paraissent douées de l'affinité la plus prononcée, que pour

tent des rapports atomiques ne sont autre chose que des mélanges pouvant être représentés par une combinaison définie, souillée en quelque sorte par l'excès du metal surabondant.

« Je crois pouvoir conclure, principalement de l'ensemble des résultats consignés dans ce travail :

« 1° Que l'argent et le cuivre sont susceptibles de former ensemble une combinaison définie ayant pour formule Ag^3Cu^4 (Cu étant égal à 395,70), ou bien Ag^3Cu^2 (Cu étant égal à 791,39), et pour caractère essentiel comme les combinaisons les plus intimes, une parfaite homogénéité.

« 2° Qu'en dehors de cette formule, tous les autres alliages d'argent et de cuivre peuvent être considérés comme les mélanges de la combinaison qu'elle représente, avec du cuivre ou de l'argent en excès ; du cuivre si le titre est inférieur à 718^{m},93 ; de l'argent s'il lui est supérieur.

« 3° Que, conséquemment, la limite au delà de laquelle les parties centrales des lingots d'alliage d'argent ou de cuivre présentent un titre, soit inférieur, soit supérieur à celui des parties superficielles, paraît devoir être fixée à 718^{m},93.

« 4° Que les lingots de cette nature, quel que soit leur titre, offrent toujours sensiblement la même composition sous tous les points de leur périphérie, lorsqu'ils ont été coulés dans un moule sphérique en fonte de fer ; ce qui est loin d'avoir lieu, comme l'expérience le démontre tous les jours, pour les lingots coulés à ciel ouvert dans des lingotières ordinaires, bien qu'également en fer.

« 5° Que, quoique les parties intérieures de ces mêmes lingots présentent des titres tantôt plus bas, tantôt plus élevés que leur superficie, peut-être ne serait-il pas impossible, en pratique, d'apprécier exactement le titre des lingots sphériques sur l'analyse d'un point de leur superficie, si, d'après une série d'expériences sur un certain

produire la désunion de deux métaux, il suffit ordinairement d'une influence tout à fait incapable d'amener la décomposition d'une combinaison correspondante ; où l'un des deux composants métalliques se trouve remplacé, je suppose, par un métalloïde. Je citerai comme exemple le laiton ou alliage de cuivre et de zinc, et l'arséniure de cuivre. Sans aucun doute, le zinc a pour le cuivre une affinité bien manifeste, et cependant la chaleur suffit pour les séparer, tandis que l'arsenic, beaucoup plus volatil que le zinc, ne saurait être éliminé du cuivre par la seule influence de la chaleur. Le cuivre a donc pour l'arsenic une affinité très-supérieure à celle qu'il montre pour le zinc.

nombre d'alliages, on avait établi une fois pour toutes la différence que le titre de cette partie offrirait pour chacun d'eux avec l'essai à la goutte.

« La table suivante, dressée d'après quelques-unes des expériences consignées dans ce travail, donnera une idée de ces corrections pour un certain nombre d'alliages.

Titres d'après l'essai de la gouttte. — Millièmes.	Titres trouvés à la superficie des sphères. — Millièmes.	Corrections nécessaires pour obtenir les titres réels. — Millièmes.
774,175	772,95	+ 1,225
631,925	633,31	— 1,385
693,700	693,84	— 0,140
694,100	694,33	— 0,230
672,900	673,75	— 0,850
873,000	872,50	+ 0,500
948,390	947,70	+ 0,690
901,340	898,95	+ 2,390

« Je dois toutefois faire observer qu'il serait possible que ces différences changeassent avec la masse. Celles-ci se rapportent toutes à des sphères du poids de 600 à 700 grammes, et je n'ai pas eu occasion d'examiner si elles demeureraient constantes avec des masses différentes. »

Nous signalons encore de nombreuses remarques pratiques sur les alliages, relevées par M. Guettier, et insérées dans la *Revue scientifique*. Ce travail, purement technologique, ne saurait trouver place dans l'*Annuaire*.

104. — Analyses de quelques composés formés d'or et d'argent; par M. Levol (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 310).

L'analyse de plusieurs échantillons d'or natif se traduit assez correctement par les formules suivantes :

$$Au^6Ag; Au^8Ag; Au^{12}Ag; Au^{18}Ag; Au^{58}Ag.$$

D'un autre côté l'alliage d'or et d'argent, qui est encore susceptible de rocher, ainsi que M. Levol l'a démontré dans un travail précédent, lorsque l'or ne domine point, est susceptible de s'exprimer par des formules.

Ainsi la partie rochée s'accorde avec

$$Au^2Ag^{17}; AuAg^{24}; AuAg^{22}; AuAg^{18}; Au^4Ag^{13};$$

La masse restante, plus riche en or, donne en correspondance avec les nombres précédents :

$$AuAg^6; Au^2Ag^{29}; AuAg^{14}; AuAg^{12}; Au^2Ag^5.$$

Après avoir traduit ses analyses par des formules, M. Levol rappelle que l'or et l'argent sont isophormes, puis il se demande si le propre de l'isomorphisme ne serait pas de réaliser des combinaisons définies dans des proportions extrêmement variées, et non pas dans des proportions quelconques.

Il est certain que les analyses faites dans les cas d'isomorphisme connus ne sont pas assez nombreuses pour en préciser les conditions. L'idée de M. Levol mérite d'être prise en sérieuse considération ; nous souhaitons que sa patience trouve des imitateurs, et qu'à l'aide des procédés d'analyse plus rigoureux que l'on possède aujourd'hui, quelques faits d'isomorphisme soient étudiés à fond.

105. — Sur l'amalgamation du fer; par M. Boettger (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 185).

L'auteur parvient à augmenter l'affinité du mercure pour le fer par l'artifice suivant : On broie avec soin 2 parties de sulfate de fer avec 1 partie de zinc et 12 parties de mercure; on ajoute 12 parties d'eau et 1 partie $\frac{1}{2}$ d'acide hydrochlorique. On chauffe la surface du fer destiné à être amalgamé, et on étend le mélange précédent avec des étoupes; en quelques minutes le fer est recouvert d'une couche luisante qui adhère suffisamment à la surface.

106. — Cuivrage du fer; par M. Reinsch (*Buchner's Repertorium,* 3e série, t. I, p. 251).

On sait que le fer précipite rapidement tout le cuivre d'une dissolution de sulfate de cuivre, mais on sait aussi que le métal déplacé n'adhère que médiocrement au fer, et qu'il s'en détache pour peu qu'on frotte. Avec le procédé suivant, on doit parvenir à couvrir le fer décapé d'une couche de cuivre qui ne le cède en rien, pour l'adhérence, au fer cuivré par le procédé galvanoplastique.

On polit d'abord le fer en le frottant avec de la crême de tartre, puis avec du poussier de charbon, et on place le métal ainsi poli dans de l'acide chlorhydrique étendu de trois fois son volume d'eau, après y avoir préalablement versé quelques gouttes d'une dissolution de sulfate de cuivre; au bout de peu de secondes on retire la lame et on la frotte avec un morceau de drap ; on la replace ensuite dans la dissolution, à laquelle on a ajouté une nouvelle portion de sulfate de cuivre. En répétant ce jeu et en ajoutant chaque fois une nouvelle quantité de sulfate de cuivre, on peut, à volonté, augmenter la couche. Enfin on introduit le fer cuivré dans une dissolution de soude, puis on l'essuie et on le polit avec de la craie.

M. Reinsch prétend qu'ainsi appliquée la couche de cuivre est tout aussi durable que si elle avait été appliquée par un procédé galvanoplastique.

107. — Zincage et étamage du fer et de la fonte ; par M. SOREL (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 721).

M. Sorel croit que le zincage et l'étamage du fer et de la fonte dépendent en grande partie du décapage, surtout pour la fonte. On sait, en effet, que si l'acide met le carbone du métal à nu, il devient impossible de faire adhérer l'étamage. C'est pourquoi, jusqu'ici, on n'a pas étamé au bain la fonte de fer, malgré l'avantage qu'il y aurait de pouvoir étamer à bon marché les vases culinaires en fonte.

M. Sorel emploie depuis longtemps, dans la galvanisation du fer, des acides préparés au moyen des matières organiques, par exemple de l'acide sulfurique étendu d'eau, ayant servi à l'épuration de l'huile à brûler. Cet acide contient une matière oléagineuse qui lui donne la propriété de détacher et dissoudre l'oxyde de fer sans attaquer le métal.

Ayant rencontré des inconvénients dans l'emploi des substances organiques, M. Sorel a cherché si, dans le règne minéral, il n'y aurait pas quelque chose de mieux. Il a reconnu que certains sels dissous dans les acides remplacent les matières organiques avec un grand avantage. Les sels qui lui ont donné les meilleurs résultats sont ceux de cuivre, d'antimoine, d'étain. Il emploie de préférence les deux premiers avec l'acide chlorhydrique un peu étendu d'eau et les sels d'étain avec l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Voici plusieurs compositions dont il s'est servi avec succès.

Première composition. —L'eau acidulée par l'acide sulfurique marquant 10 au pèse-acide, à la température de 15°,96 parties en poids.

Protochlorure d'étain, $\frac{4}{100}$ parties en poids.

Deuxième composition. — La même que ci-dessus, plus 4 parties environ de sel de cuivre. Pour décaper le fer, on peut mettre plus d'acide et moins de sel d'étain et de sel de cuivre.

Pour la fonte, au contraire, les proportions sont en sens inverse.

Les sels de cuivre produisent tous à peu près les mêmes effets.

Les sels d'étain donnent aussi de bons résultats avec les autres acides que l'on emploie pour le décapage du fer, avec l'acide chlorhydrique entre autres, mais à un moindre degré que l'acide sulfurique.

Troisième composition. — Acide chlorhydrique un peu étendu d'eau marquant à peu près 15 au pèse-acide, 98 parties.

Un sel quelconque, soit de l'acétate, du sulfate, du chlorure ou du nitrate, $\frac{2}{100}$ parties.

Ces proportions sont susceptibles d'être modifiées. On peut augmenter la quantité soit de cuivre, et y ajouter un autre sel, tel que du sulfate de plomb, de zinc, de fer ou d'autres sels peu solubles dans l'acide chlorhydrique; l'hydrate de fer et le pyrolignite de la même base produisent aussi bon effet.

L'acide chlorhydrique étendu d'eau, dans lequel on fait dissoudre un sel de cuivre, acquiert au plus haut degré la propriété de dissoudre l'oxyde de fer sans attaquer le métal. Cette composition a en outre l'avantage d'opérer le décapage en quelques minutes.

On s'aperçoit que le métal est attaqué : 1° par un dégagement de gaz qui survient; 2° par le changement d'aspect que prend la liqueur acide qui, d'une couleur olivâtre un peu opaque, devient limpide et bleuâtre; 3° enfin, par la précipitation du cuivre sur le fer. Il faut alors ajouter à la liqueur un peu de sel de cuivre, ce qui la rétablit complétement.

108. — Sur la dévitrification; par M. Splittgerber (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVI, p. 566).

Ce travail confirme l'opinion énoncée par M. Fournet, à savoir qu'il existe des dévitrifications cristallines et non cristallines résultant des combinaisons diverses dont la formation est subordonnée à la température et à la durée de cette dernière.

Le verre qui renferme beaucoup d'alumine et de chaux, le

verre vert ordinaire, par exemple, se prête le mieux à la dévitrification et affecte aisément une texture cristalline ou rayonnée.

M. Splittgerber a employé, dans ses expériences, du verre plus pur que le verre ordinaire. Il plaça des débris de verre dans un vase en argile qu'il exposa, à différentes reprises, pendant huit heures à une température qui ne dépassait pas la chaleur blanche et il laissa refroidir dans le four.

Le verre employé était le verre à glace ordinaire; il était formé de

Silice	61,30
Potasse	24,52
Chaux	11,63
Oxyde de plomb	1,20
Alumine	1,35

La dévitrification n'a commencé à se manifester qu'à la seconde expérience; la paroi extérieure est devenue un peu louche, cette action se propagea à mesure qu'on répétait les traitements au point de constituer un verre tout à fait opaque, dans lequel on n'a pu observer la moindre trace de cristallisation. La cassure est esquilleuse vers l'intérieur.

Dans toutes ces opérations il se perd un peu d'alcali; ainsi, après avoir été chauffé trois fois, pendant huit heures, à une température rouge blanc, un morceau de verre a perdu 0,404 pour 100 de son poids. La densité, qui était de 2,571 s'est réduite à 2,562. Cependant, ce n'est pas dans cette perte d'alcali qu'on doit chercher la cause immédiate de l'opacité; car on obtient facilement des verres transparents qui contiennent moins d'alcali que ce verre opaque; il y a plus, ce dernier peut de nouveau être rendu transparent si on le soumet à une nouvelle fusion.

Un mélange formé de

Silice	100	parties
Soude effleurée	50	»
Chaux en poudre	25	»

Ayant été mis en fusion dans un four à glace, et le mélange ayant été abandonné au refroidissement lent, le verre transparent qui en résulta était recouvert d'une couche opaque de 6 à 7 millimètres

d'épaisseur ; cette couche possédait un éclat de cire ; sa cassure était en partie égale, en partie écailleuse. Elle était moins opaque à la partie inférieure qu'à la partie supérieure, cette dernière partie consiste en une agglomération de petits cristaux reconnaissables à la loupe ; ces deux couches ne pouvaient être séparées.

La densité du verre était de 2,485, celle de la croûte de 2,503.

D'après le mélange employé, le verre devait renfermer :

Silice	100,00
Soude	29,29
Chaux	14,07

Cependant, le produit offrait la composition suivante :

	Verre limpide.	Verre opaque.
Silice	75,73	76,27
Soude	13,18	13,06
Chaux	9,58	9,32
Alumine	1,51	1,35

L'auteur a fait un essai comparatif avec du verre à potasse composé de :

Silice	100 parties
Potasse	60 »
Chaux en poudre	35 »

Il l'a abandonné au refroidissement lent ; cependant le verre a conservé sa limpidité.

Un verre préparé avec

Silice	100 parties
Soude effleurée	50 »
Chaux	12,5

et refroidi lentement, a abandonné des grains blancs, opaques.

Des grains semblables ont été observés dans une masse de verre vert limpide qui s'était déposée au fond d'un four à verre, ces grains manifestaient une tendance à la cristallisation.

On obtint encore une dévitrification cristalline, en attisant le feu pendant 5 à 6 heures après que la masse fut entrée en pleine fusion ; il se sépara ainsi des aiguilles groupées en flocons de neige qui dispa-

raissaient quand la température venait à augmenter. Parfois aussi la masse devenait blanche, opaque, pour redevenir transparente quand on élevait la température.

Ce phénomène n'a pu être observé qu'avec le verre calcaire préparé par exemple avec les mélanges qui suivent :

Silice............	100 parties	
Soude...........	40 »	ou 45 parties
Carbonate de chaux.	10 »	ou 15 »

Un verre formé avec

Silice........................	100 parties
Soude........................	45 »
Chaux........................	10 »

ne s'est pas troublé par un abaissement de température.

Préparé avec la potasse le verre comporte, sous ce rapport, une plus grande quantité de chaux.

Enfin, M. Splittgerber fait voir que la perte en alcali dépend de plusieurs circonstances qui agissent en même temps ; ces circonstances sont : la composition de la masse, le degré de chaleur qu'on emploie et la durée de celle-ci. La soude se volatilise plus facilement que la potasse.

Ces recherches montrent encore que le verre renferme les éléments dans des proportions autres que celles dans lesquelles ils se trouvent dans le mélange qui a servi à les former.

109. — Influence de l'acide borique dans la vitrification ; par M. Maes (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 452).

L'auteur rappelle qu'il a entrepris cette étude de l'influence de l'acide borique conjointement avec M. Clémandot. Ayant employé les proportions les plus convenables pour fabriquer le verre le plus dur et le plus résistant de Bohême, à savoir : silice 100, chaux vive 12, et carbonate de potasse 28 ; il a obtenu un verre infusible à la température des fourneaux de la cristallerie ; mais il a suffi d'y incorporer quelques centièmes d'acide borique pour que la fusion se fît à cette même température. Il en est résulté un verre doué de toute la limpidité, de tout l'éclat et de toute la dureté désirables.

L'auteur ajoute : « Cette première teneur nous a tout naturellement conduits à mettre à profit la faculté dissolvante de l'acide borique pour introduire dans le verre des bases jusque alors inusitées ; de là, le borosilicate de potasse et de zinc et celui de potasse et de baryte. Le borosilicate de potasse et de zinc nous paraît résumer toutes les qualités d'un verre pur et durable. Quant au borosilicate de potasse et de baryte, il a été fabriqué au moyen d'un carbonate de baryte naturel, souillé de sulfate de baryte et de gangue ferrugineuse. Si donc il est moins incolore que le verre au zinc, la coloration est certainement accidentelle ; en le reproduisant avec du carbonate pur, nul doute pour nous que cette imperfection ne disparaisse complétement.

« La beauté du borosilicate de potasse et de zinc a dû nous porter à faire l'étude comparative du borosilicate de soude et de zinc, lequel, quoique inférieur au premier, l'emporte cependant d'une manière incontestable sur tous les verres de soude qui lui ont été opposés.

« En résumé, les borosilicates sont principalement remarquables pour leur transparence et leur dureté. Ils doivent ces qualités précieuses à une réduction notable dans le dosage de la potasse et de la soude qu'on retrouve presque toujours en excès dans les verres ordinaires ; et personne n'ignore que les verres trop alcalins, sont nébuleux, mous et hygrométriques.

« Ces observations nous autorisent à penser que l'acide borique doit inévitablement, et dans un avenir prochain, contribuer au perfectionnement des verres d'optique. Nous nous proposons, dans ce but, d'étudier la préparation des borosilicates à grande densité, en y faisant intervenir, outre la baryte, le plomb, le bismuth, etc. »

110. — Sur un nouvel emploi du platine dans la peinture sur porcelaine; par M. Salvetat (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXV, p. 342).

En mélangeant 1 partie de platine en poudre, avec 3 parties de fondant composé de minium 3, sable 1, borax fondu $\frac{1}{2}$, on obtient un gris d'un ton fin, des meilleures qualités pour la peinture sur porcelaine.

M. Salvetat prépare le platine introduit dans le mélange précédent, en précipitant une dissolution de bichlorure de platine par du sel ammoniac en excès, et en chauffant jusqu'à évaporation com-

plète de ce dernier sel. Le platine forme ainsi une poudre grise qui se laisse broyer et incorporer aux matières précédemment indiquées.

Cette préparation remplace le gris d'iridium, beaucoup plus coûteux, et est entrée définitivement comme couleur dans la palette de Sèvres.

Les métaux qui accompagnent le platine dans son minerai, le palladium, par exemple, et le ruthénium, peuvent remplacer le platine, mais en fournissant des tons un peu différents.

111. — Recherches analytiques sur les rouges employés dans la peinture sur porcelaine; par M. Salvetat (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXVII, p. 333).

Il s'agit ici d'un travail purement technologique, nous nous bornerons à en signaler l'existence.

L'auteur s'est assuré que le peroxyde de fer suffisait parfaitement pour produire les plus beaux rouges qu'on puisse employer dans la peinture sur porcelaine.

L'oxyde de fer seul fournit, suivant le degré de feu auquel on l'a soumis, tous les tons depuis le rouge orangé jusqu'au rouge violâtre; pour descendre jusqu'à l'orangé, il faut l'additionner d'oxyde de zinc ou d'alumine; pour avoir des violets foncés, il faut recourir à l'oxyde de manganèse.

Les rouges qui ont acquis le plus de célébrité n'ont pas d'autre composition.

112. — Observations sur la valeur d'un procédé de fabrication du plâtre artificiel; par M. Lassaigne (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 94).

On avait conseillé de produire artificiellement le plâtre par un mélange de chaux et de soufre; M. Lassaigne a été curieux de savoir si ce mélange, exposé à l'air, donnait réellement naissance à du sulfate de chaux.

Il a reconnu que ce sel ne se formait pas; et qu'après seize jours de contact, il ne s'était fait qu'une petite quantité d'hyposulfite de chaux.

Si un pareil mélange agit sur les terrains, et peut être utile à quelques cultures en particulier, ce ne peut être par sa conversion en sulfate de chaux.

113. — Action de l'eau sur les conduits en plomb et procédé pour évaluer de petites quantités de plomb; par M. Horsford (*Communiqué*).

Voici le résumé d'un rapport fait à l'Académie des Sciences et des Arts de l'Amérique septentrionale, sur l'action que l'eau exerce sur les conduits en plomb.

Les eaux qu'on emploie dans l'économie domestique peuvent se diviser en deux classes.

1° Les *eaux à jour*, c'est-à-dire les eaux de pluie, d'étangs, de rivière, etc.

2° Les eaux souterraines, c'est-à-dire celles qui sont retirées au sein de la terre, à une profondeur plus ou moins grande, telles que les eaux de puits et de certaines sources.

Ces différentes eaux se distinguent :

a) Par la température : pendant la majeure partie de l'année, l'eau de puits est plus froide que celle de rivière ou d'étang.

b) Par les gaz dissous : en été, l'eau de puits, récemment puisée, abandonne une certaine quantité de gaz quand elle est exposée à la température de l'air ; c'est le contraire en hiver, et cette propriété se maintient plus longtemps dans des latitudes élevées que sous des latitudes faibles.

c) Par les substances inorganiques qu'elles tiennent en dissolution, les eaux de puits en contiennent plus que les autres.

d) Par les proportions relatives des sels, les eaux de puits renferment généralement le plus de nitrate et de chlorhydrate ; enfin

e) Les eaux potables diffèrent encore par la proportion de matières organiques; celles de puits en contiennent le moins.

Le plomb ne s'oxyde ni dans l'air sec ni dans l'eau privée d'air; mais il s'oxyde d'autant mieux dans l'eau que cette dernière contient plus d'oxygène en dissolution; cette oxydation peut être, jusqu'à certain point, favorisée par la présence des nitrates qui sont en partie réduits par le plomb.

La matière organique des eaux peut agir de deux manières : quand elle est à l'état de suspension, elle favorise le dégagement de l'air, au contraire, si elle est dissoute dans l'eau, elle fixe l'oxygène en dissolution, et peut même réduire une portion des nitrates ou des sulfates en présence.

Les infusoires qui se trouvent parfois dans l'eau et qui dégagent

de l'oxygène, abondent surtout dans les temps chauds, où par conséquent, les eaux n'exercent qu'une faible action dissolvante sur l'oxygène atmosphérique.

Les chlorhydrates alcalins des eaux n'attaquent pas le plomb quand ces eaux sont privées d'air. En général la présence des sels diminue l'action de l'eau sur le plomb, par cela même qu'ils dissolvent l'affinité de l'eau pour l'air et pour les substances salines.

Le plomb se recouvre, dans toutes les eaux, d'une couche plus ou moins épaisse ; tantôt cette couche est formée d'un sous-oxyde de plomb, insoluble dans l'eau et les dissolutions salines. D'autres fois la couche est due à un oxyde plus élevé qui, en s'unissant avec l'eau et l'acide carbonique, forme une combinaison soluble dans 7,000 à 10,000 fois son poids d'eau pure. Parfois aussi cette couche renferme de l'acide sulfurique et d'autres acides.

Quand ces substances ont fixé de la matière organique et du sesquioxyde de fer, elles constituent une couche essentiellement protectrice.

Procédé pour déterminer de petites quantités de plomb.

M. Horsford se sert de liqueurs titrées pour faire ces déterminations qui sont très-délicates et surtout très-longues par les procédés ordinaires.

Voici en quoi il consiste :

On fait dissoudre, dans 100 grammes d'eau, 1 gramme de plomb à l'état d'acétate de plomb cristallisé (contenant 3 équivalents d'eau); on obtient ainsi la liqueur n° 1.

10 parties de cette dernière, avec 90 parties d'eau, constituent la dissolution n° 2.

10 parties de cette dissolution étendues de 90 parties d'eau, donnent la liqueur n° 3.

Et ainsi de suite jusqu'au n° 6.

On introduit 10 parties de chacune de ces liqueurs dans des tubes à essais égaux, longs de 5 pouces et larges de $\frac{5}{8}$ de pouce ; on y fait passer de l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que le liquide, qui s'était noirci par le sulfure de plomb, se soit décoloré de nouveau.

Le tube n° 1 contient alors $\frac{1}{10}$ de gramme de plomb à l'état de sulfure.

Le tube n° 2 en renferme $\frac{1}{100}$; celui n° 3, $\frac{1}{1000}$, et ainsi de

suite, jusqu'au n° 6, qui ne donne de précipité qu'à la condition d'être préalablement évaporé.

De sorte que chaque précipité contient successivement, en sulfure de plomb, le dixième de ce que renferme le précipité qui le précède dans la série.

Pour faire usage de ce procédé, on essaye d'abord, avec du sulfhydrate d'ammoniaque, la liqueur qui est censée contenir du plomb ; s'il ne se produit pas de précipité, on prend 50 centimètres cubes de l'eau à examiner ; on évapore avec soin et on calcine le résidu pour détruire la matière organique ; puis on humecte avec un peu d'acide nitrique, on fait chauffer légèrement et on ajoute de l'acide acétique et de l'eau en quantité suffisante pour 10 centimètres cubes de liqueur. Ensuite on expose à un courant d'hydrogène sulfuré, toutefois après avoir ajouté une goutte de dissolution de potasse.

S'il se forme un précipité, on détermine sa valeur au moyen de l'acétate de l'échelle indiquée plus haut.

Si on n'obtient pas de précipité avec 50 centimètres cubes d'eau, rien n'empêche d'en prendre 100, ou même 500, et d'opérer comme on vient de dire.

114. — Altération du zinc et du fer zincé par différents liquides ; par M. SCHAEUFFELÉ (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XV, p. 138).

L'auteur a expérimenté les liquides suivants :

L'eau-de-vie.	L'huile d'olive.	L'eau commune.
Le vin.	Le bouillon maigre.	L'eau distillée.
L'eau de fleurs d'orangers.	Le bouillon gras.	L'eau de Seltz.
Le vinaigre.	Le lait.	L'eau salée.

Ces liquides ont été introduits le même jour et à la même heure dans des vases de zinc et dans des vases de fer zincé ; l'eau-de-vie ayant séjourné dans des vases de zinc contenait des traces de ce métal dès le premier jour. Dans le fer zincé elle n'en a présenté que le lendemain. Le vin conservé dans les deux espèces de vases a renfermé, après vingt-quatre heures, des quantités assez grandes de métal. Même résultat pour l'eau de fleur d'oranger. Le vinaigre est de tous les liquides celui qui a montré les propriétés dissolvantes

les plus énergiques, même au bout de vingt-quatre heures. L'huile d'olive, au contraire, même après quinze jours, ne décelait aucune trace métallique. Après vingt-quatre heures de séjour dans l'un et l'autre vase, le bouillon maigre contenait du zinc, le lait après quarante-huit heures, le bouillon gras après quatre jours seulement. Pour l'eau de Seltz et l'eau salée, même résultat au bout de vingt-quatre heures. Pour l'eau distillée il a fallu cinq jours, et encore dans le fer zincé seulement. L'eau commune a fait attendre ce phénomène pendant treize jours.

Quant à la quantité comparée d'oxyde de zinc dissous dans les vases en zinc et dans les vases en fer zincé, on peut énoncer comme résultat général que le fer zincé a été attaqué plus énergiquement que le zinc pur. Deux liquides seuls font exception : l'eau-de-vie et l'eau salée.

On peut juger de l'action énergique du vinaigre, en songeant qu'un litre de ce liquide contenait, au bout de vingt-quatre heures de séjour dans le zinc, 31,75 grammes, dans le fer zincé 60,75 d'oxyde de zinc.

Le lait, le vin et le bouillon viennent après, mais à longue distance; car, le lait, dont l'action est la plus énergique parmi ces trois liquides, n'absorbe que 5 grammes de métal dans les vases en zinc, 7 dans le vase en fer zincé.

La conclusion à tirer de ce travail, fort intéressant au point de vue de l'hygiène domestique, c'est que, pour les usages culinaires, les vases en zinc doivent être préférés aux vases en fer zincé, mais que les uns et les autres ont l'inconvénient d'être attaqués énergiquement par les liqueurs acides, moins par le lait, beaucoup moins par les liquides gras comme le bouillon. Et quoique l'oxyde de zinc ne soit pas, à proprement parler, vénéneux, cependant son usage habituel à haute dose pourrait avoir de grands inconvénients.

MINÉRAUX, EAUX MINÉRALES.

---

115. — Expériences sur la formation artificielle de quelques minéraux par voie humide; par M. de Senarmont. — **Remarques à ce sujet**; par MM. Élie de Beaumont, Regnault et Chevreul (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 693).

Nous transcrivons, sans aucun changement, les indications consignées aux *Comptes rendus*.

« Beaucoup d'espèces minérales se rapprochent des composés obtenus par les procédés ordinaires de la chimie, et viennent même combler les lacunes que ceux-ci laisseraient encore dans certaines séries naturelles. Tels sont, par exemple, les carbonates de magnésie, de protoxyde de fer, de manganèse, de nickel, de cobalt, de zinc, qui se placent auprès du carbonate de chaux rhomboédrique, et se rencontrent dans la nature à l'état de pureté, ou d'union isomorphique formant ainsi les espèces hybrides qui servent de passage entre les espèces pures.

« Ces composés naturels, qu'on n'a pas encore formés artificiellement, n'ont évidemment pu prendre naissance dans les conditions que réalisent les expériences habituelles de laboratoire; car nous n'avons aucune raison de supposer que les mêmes causes aient pu, à diverses époques, produire des effets différents. Il y aurait, par conséquent, un grand intérêt à déterminer avec précision les circonstances nécessaires à la production de tous les minéraux; et une solution complète de cette question serait, sans contredit, le meilleur moyen de lever un coin du voile derrière lequel se dérobent encore les phénomènes qui ont présidé à la formation d'un grand nombre de roches et d'une partie du globe terrestre.

« Quelques essais heureux de synthèse ont déjà fourni à cet égard de précieuses données. MM. Mitscherlich et Berthier ont obtenu par voie sèche plusieurs espèces minérales fusibles, et M. Ebelmen

a fait un pas de plus dans ses recherches sur la formation des aluminates et des silicates infusibles. M. G. Rose a habilement analysé les conditions de la précipitation du carbonate de chaux à l'état d'aragonite; enfin la belle expérience de M. Haidinger a jeté un grand jour sur la question si controversée sur la formation des dolomies et sur le problème général du métamorphisme.

« Je me suis proposé de former, par voie humide, certaines espèces minérales, et mes premiers essais ont eu pour objet les carbonates. Comme il est bien démontré que la chaleur favorise généralement la déshydratation même au sein des liquides, j'ai pensé que la formation des carbonates neutres pouvait être une simple question de pression et de température ; mais avant d'essayer à les précipiter par le dégagement à une haute température et sous une forte pression, de l'excès d'acide carbonique qui peut leur servir de dissolvant, j'ai tenté les doubles décompositions par voie humide. Ces premières tentatives ont donc pour point de départ la belle expérience de M. Haidinger.

« Les substances étaient mises en présence dans des tubes en verre scellés à la lampe, après y avoir fait le vide. Si elles étaient de nature à réagir l'une sur l'autre immédiatement, on les séparait d'abord, puis un retournement les mélangeait en temps opportun. Pour les hautes températures, on fermait les tubes dans des canons de fusil hermétiquement clos et à demi remplis d'eau, de manière à équilibrer autant que possible les pressions intérieure et extérieure du tube en verre.

« On chauffait les tubes dans de petites chambres fermées, en communication plus ou moins directe avec les parois ou même avec les carreaux de fourneaux de l'usine à gaz d'Ivry, et je dois à l'extrême obligeance de M. Pauwels, directeur de la compagnie, et à l'intelligente coopération du contre-maître Penot d'avoir mené à bien ces expériences.

« J'ai produit ainsi les espèces minérales suivantes :

« *Carbonate de magnésie.*—Par double décomposition du sulfate de magnésie et du carbonate de soude, vers 160°. Il est à l'état de sable cristallin, blanc, à peine attaquable par les acides affaiblis. Comme j'ai appris, dans le courant de ces expériences, que M. Marignac avait fait, de son côté, sur les réactions du chlorure de magnésium et du carbonate de chaux, des essais analogues à ceux qui ont été détaillés ci-après, je n'ai pas été plus loin.

« *Carbonate de protoxyde de fer.*—Obtenu par double décomposition : 1° du sulfate de protoxyde de fer et du carbonate de soude, vers 150° et au-dessus ; 2° du protochlorure de fer et du carbonate de chaux à des températures comprises entre 130 et plus de 200°, soutenues pendant 12, 24 et 36 heures. Il est à l'état de sable cristallin plus ou moins fin, d'un blanc grisâtre, à peu près inaltérable à l'air sec, prenant très-lentement à l'air humide une couleur blonde attaquable par les acides affaiblis. Ce sable cristallin a donc toutes les propriétés du fer spathique. Sa couleur grise paraît d'autant plus foncée et son altérabilité spontanée d'autant moindre, qu'il s'est formé à des températures plus élevées et plus longtemps soutenues. Peut-être doit-on attribuer à quelques circonstances de ce genre les différences que présentent à cet égard les fers spathiques naturels, différences que n'explique pas toujours suffisamment leur composition variable.

« *Carbonate de manganèse.*—Obtenu par double décomposition, 1° du chlorure de manganèse et du carbonate de soude vers 160° ; 2° du chlorure de manganèse et du carbonate de chaux à des températures comprises entre 140 et 170°, soutenus douze et quarante-huit heures. Il est à l'état de poudre blanche, très-légèrement rosée, excessivement fine, sans apparence cristalline, inaltérable à une chaleur modérée. Il n'est guère douteux que le nickel et le cobalt se comporteraient comme le fer et le manganèse. L'expérience n'a pas encore été faite.

« *Carbonate de zinc.* — Obtenu dans les mêmes conditions que celui de fer, en poudre blanche fine, sans apparence cristalline, inaltérable à une température modérée. *Les hydrocarbonates de cuivre* paraissent se former dans des conditions de température dont la réalisation est plus délicate. Des réactions d'un ordre tout différent ont aussi été tentées par les mêmes procédés, et dès que ces expériences, maintenant interrompues, pourront être reprises et complétées, les substances seront données à l'Académie. »

M. Élie de Beaumont fait remarquer que dans ses expériences, dont il lui avait communiqué le plan depuis plusieurs mois, M. de Senarmont a réalisé, aussi complétement que possible, les circonstances dans lesquelles plusieurs géologues supposent que se sont formés un grand nombre de filons métallifères. Ces expériences lui paraissent tendre à confirmer l'hypothèse qui attribue l'origine de ces filons à des sources thermales, de même que les expériences

de MM. Mitscherlich et Berthier ont confirmé l'opinion qui attribuait une origine ignée aux filons trappéens, porphyriques, granitiques, etc.

M. Regnault, en communiquant les expériences de M. de Sénarmont à l'Académie, ayant parlé des inconvénients de l'altération du verre au contact de l'eau portée à des températures supérieures à 100°, M. Chevreul a rappelé que, dans des recherches sur le bois de campêche, présentées à l'Académie le 5 novembre 1810, il avait montré les erreurs que l'usage des vaisseaux de verre peut occasionner par la solution dans l'eau d'un sous-silicate à base de potasse ou de soude. Après avoir décrit une expérience à l'appui de cette proposition, il dit, *Annales de Chimie*, t. LXXXII, p. 58 : «Scheele et Lavoisier ont démontré les premiers que la terre obtenue de l'eau pure par Borrichius, Boyle et Margraff, était due à la dissolution des vaisseaux dans lesquels cette eau avait été évaporée ou distillée.

« *Depuis la publication de leur travail jusqu'à ce jour, les chimistes n'ont point donné à ce fait toute l'attention qu'il mérite, sans doute parce qu'ils ont cru que le verre ne se décomposait que difficilement; mais l'expérience que je viens de citer fait voir que cette décomposition n'est ni longue ni difficile, et le fait qui suit prouvera de plus qu'elle n'est point à négliger dans la pratique ordinaire des analyses.* »

M. Chevreul ajoute avoir reconnu, postérieurement à ces observations, que l'eau distillée, conservée pendant plusieurs mois dans des vaisseaux de verre, dissout assez d'alcali pour décolorer le bleu de Prusse.

116. — Recherches sur la production artificielle de quelques espèces minérales cristallines, particulièrement de l'oxyde d'étain, de l'oxyde de titane et du quartz; observations sur l'origine des filons titanifères des Alpes; par M. Daubrée (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 227).

Voici le résumé de l'important travail de M. Daubrée.

« La première partie de ce mémoire contient les résultats de mes expériences, puis dans une seconde partie; en m'appuyant sur ces expériences, je cherche à expliquer la formation des filons titanifères des Alpes.

1. *Production des oxydes d'étain, de titane et de l'acide sili-*

cique sous forme cristalline. Dimorphisme de l'oxyde d'étain. — Dans un mémoire soumis au jugement de l'Académie en 1841, j'ai montré que les fluorures paraissent avoir joué un rôle générateur dans la formation des amas stannifères. Cette idée, qui alors était seulement appuyée par des observations sur la structure, et la composition des gîtes d'étain, se trouve maintenant confirmée par l'expérience; car, en imitant le procédé de la nature que j'ai signalé, j'obtiens l'oxyde d'étain cristallisé. Seulement, au lieu d'opérer sur le fluorure dont la préparation exige des appareils qui ne sont pas à ma disposition, je me suis servi du chlorure. La grande analogie des fluorures et des chlorures permet d'ailleurs d'étendre les résultats obtenus sur ces derniers aux fluorures correspondants.

« Le procédé consiste simplement à faire arriver dans un tube de porcelaine chauffé au rouge deux courants, l'un de perchlorure d'étain, l'autre de vapeur d'eau. L'acide stannique, qui résulte de la décomposition mutuelle des deux vapeurs, se dépose en petits cristaux qui tapissent l'entrée du tube de porcelaine. En amenant le perchlorure d'étain dissous dans un courant d'acide carbonique sec, au lieu de vaporiser ce premier corps par la seule action de la chaleur, on obtient des cristaux plus volumineux.

» Les cristaux d'oxyde d'étain ainsi obtenus sont, pour la plupart, incolores, doués de l'éclat de diamant propre aux cristaux naturels et assez durs pour rayer le verre avec facilité. Quoique très-petits, ils ont des faces et des arêtes parfaitement nettes. Ce sont des prismes rhomboïdaux droits, toujours très-aplatis suivant l'une des dimensions horizontales par deux faces de troncature verticales. Les bases du prisme primitif n'existent plus; chacune de ces bases est remplacée par une paire de biseaux symétriquement placés. Les angles du pointement extrême de ces cristaux, les seuls que la petitesse des faces permette de mesurer au goniomètre de réflexion, sont respectivement de 133 et 89^0. Dérivant du prisme rhomboïdal droit, ces cristaux n'appartiennent pas au même système cristallin que l'oxyde d'étain naturel, qui se rapporte à l'octaèdre à base carrée. L'oxyde d'étain constitue par conséquent un nouvel exemple de dimorphisme. Par leur système cristallisé, par leur modification et par leur physionomie, les cristaux rhomboïdaux d'oxyde d'étain présentent la plus grande ressemblance avec ceux de la broohite, qui est l'une des trois espèces naturelles d'acide titanique. De même

que les cristaux de broohite, les cristaux d'oxyde d'étain présentent des stries longitudinales parallèles aux arêtes verticales du prisme primitif. Ce qui complète la similitude, c'est que l'angle des deux faces du biseau, qui est de 133° dans l'oxyde d'étain rhomboïdal, correspond à l'angle (E^3 sur E^3) de la broohite qui d'après Lévy, est de 134°. Ainsi l'étain oxydé rhomboïdal obtenu artificiellement est isomorphe avec la broohite.

« Depuis longtemps on a reconnu que l'oxyde d'étain de la nature est isomorphe avec le rutile. Les résultats qui viennent d'être consignés apprennent, en outre, que les deux formes primitives de l'acide stannique correspondent exactement à deux des formes de l'acide titanique; cet isodimorphisme fournit un nouvel exemple remarquable de la relation géométrique qui unit les deux formes primitives d'un corps dimorphe. La densité de l'oxyde d'étain rhombique, qui est de 6, 72, est inférieure à celle de l'étain oxydé tétragonal. Il en est de même de la densité de la broohite comparée à celle du rutile. Dans les deux substances isodimorphes dont il s'agit, la forme du prisme carré correspond donc à une agrégation moléculaire plus dense que la forme du prisme rhomboïdal droit. De ce que l'oxyde d'étain obtenu par l'action de la vapeur d'eau sur la vapeur de perchlorure d'étain n'a pas la même forme cristalline que l'oxyde d'étain naturel, on ne doit pas conclure que ces deux systèmes cristallins correspondent à des modes de génération très-distincts l'un de l'autre; car dans l'Oisans et en Suisse, les mêmes veines et quelquefois les mêmes échantillons renferment au moins deux des espèces d'acide titanique, l'anatase et la broohite. Des circonstances très-voisines l'une de l'autre peuvent donc amener le changement d'équilibre moléculaire que décèlent les deux formes de l'acide titanique.

« La vapeur de perchlorure de titane, traitée par les deux procédés auxquels on a soumis le perchlorure d'étain, fournit aussi de l'acide titanique en petits mamelons hérissés de pointements cristallins parfaitements nets, mais de dimensions microscopiques; ces petits cristaux paraissent avoir la même forme que l'acide stannique cristallisé artificiellement et, par conséquent, que la broohite.

« Le chlorure silicique et le fluorure silicique ont été traités d'après les mêmes procédés; l'emploi du tube de porcelaine ne donnant pas de résultats tout à fait satisfaisants, j'ai successivement réitéré la décomposition des deux vapeurs dans une cornue en terre

et dans un creuset qui étaient l'un et l'autre chauffés au rouge blanc. Dans deux de ces expériences, je suis parvenu à obtenir, avec le chlorure silicique, un dépôt de silice, à cassure vitreuse, dont la surface mamelonnée présente çà et là des faces cristallines très-petites, parmi lesquelles on remarque des faces triangulaires comme celles du quartz. La cristallisation du quartz est beaucoup plus difficile que celle de l'acide titanique, et surtout que celle de l'oxyde d'étain.

« Dans les expériences qui viennent d'être citées, le tube de porcelaine était chauffé au rouge-blanc ; mais c'est vers l'extrémité du tube où arrivaient les deux vapeurs, et dans la partie extérieure au fourneau, que l'acide stannique, l'acide titanique et l'acide silicique se sont déposés en cristaux.

« La température de cette partie du tube n'était pas supérieure à 300°.

« II. *De l'origine des filons titanifères des Alpes.* — Plusieurs régions des Alpes, particulièrement le massif du Saint-Gothard et de l'Oisans, sont connus par les beaux cristaux de rutile, d'anatase et de broohite qu'ils renferment. Les minéraux qui composent ces filons sont venus tapisser des fissures préexistantes, de même qu'il est arrivé pour les filons métallifères proprement dits. Les allures des filons titanifères du Saint-Gothard et de l'Oisans rappellent, à plusieurs égards, certains petits filons stannifères qui, ainsi que je l'ai montré ailleurs, sont postérieurs aussi à la roche qui les renferme. Cependant ces filons se fondent souvent intimement dans la roche encaissante. La pénétration des cristaux de rutile jusque dans l'intérieur des cristaux de fer oligiste et des cristaux de quartz, montre que dans les petits filons du Saint-Gothard, ces trois minéraux ont été précipités, si ce n'est simultanément, au moins dans les mêmes conditions. Or, par son éclat et par sa forme cristalline, le fer oligiste de ces filons rappelle le fer spéculaire des volcans, ce dernier étant dû à la décomposition du chlorure de fer par la vapeur d'eau, ainsi que l'ont montré MM. Gay-Lussac et Mitscherlich. On est porté à attribuer une origine semblable au fer oligiste des filons titanifères. Cette première présomption se confirme, si l'on remarque, en outre, que l'acide titanique, qui ne s'obtient qu'à l'état amorphe par les autres procédés jusqu'à présent connus, se dépose en cristaux quand on décompose son chlore par la vapeur d'eau, à une température élevée ; il en est de même de

l'acide silicique. On est ainsi triplement amené à conclure que les minéraux des filons titanifères dont il s'agit résultent de la décomposition de leurs chlorures en fluorures respectifs par la vapeur d'eau. Plus heureux que pour les dépôts de fer oligiste des volcans près desquels le chlore à complétement disparu, nous trouvons encore dans les filons titanifères des Alpes, divers vestiges du radical générateur. Il s'est, en effet, déposé en même temps que les trois espèces d'acide titanique, des fluorures (le spath fluor qui est fréquent), des silicates fluorés (mica riche en fluor), des fluophosphates (apatite), enfin des borosilicates (axinite et tourmaline); ces derniers sont comme un produit complémentaire des silicates fluorés. L'apatite du Saint-Gothard renferme 0,002 d'acide chlorydrique, ce qui montre que le chlore n'était pas complétement absent lors de la formation de ces filons. D'ailleurs la présence des silicates hydratés cristallisés, comme le chlorite et diverses espèces de zéolite, sert à constater que l'eau est aussi intervenue dans le remplissage des filons titanifères.

« En résumé, nous arrivons, par des preuves de nature différente, tant d'après l'étude des gisements que par l'expérience directe, à conclure que le rutile, l'anatase, la broohite, le fer oligiste, et, au moins en partie, le quartz que renferment les petits filons du Saint-Gothard et de l'Oisans ont été formés par la décomposition des fluorures de titane, de silicium, de fer auxquels se trouvaient associés des fluorures de bore et de phosphore, et probablement aussi des chlorures des mêmes corps. De ces diverses combinaisons qui sont volatiles et indécomposables par la chaleur seule, mais qui sont instantanément décomposées par la vapeur d'eau, et de la réaction qui a été opérée sur les roches encaissantes, il est résulté des substances fixes qui tapissent aujourd'hui les filons titanifères.

« Quelques autres gisements des oxydes de titane se rapprochent de celui des Alpes, entre autres celui des amas stannifères de Schlackenwalde et de Schœnfeld en Bohème, qui contiennent le mica, la topaze, le spath fluor et l'apatite, et celui du Brésil, où le rutile est accompagné de quartz, de fer oligiste et de topaze. Du reste, le fluorure de titane, dont nous trouvons des résidus à peu près certains dans quelques gisements, a été, dans quelques cas rares, soustrait à la décomposition, ainsi que le montre l'existence de la warwickite (fluorure de titane et de fer) dans le calcaire grenu.

« Les conclusions toutes semblables sur l'intervention originelle des fluorures et chlorures, d'une part, dans le remplissage des amas stannifères, de l'autre, dans la formation des filons titanifères, conclusions auxquelles nous sommes amenés par l'étude de contrées et de gîtes tout à fait différents, se corroborent mutuellement. En résumé, des amas de titane et d'étain, qui, par la fixité de leurs principaux minéraux, semblent éloigner toute idée de sublimation, sont cependant tout à fait comparables aux dépôts de chlorures volatils qui se dégagent aujourd'hui des bouches volcaniques.

« Ainsi se trouve vérifiée, pour un nouveau cas, l'assimilation établie par M. Élie de Beaumont entre les gîtes métallifères et les émanations volcaniques à la manière du sel ammoniac. Observons que l'un des principaux antres de ces anciennes fumaroles fluorifères, celui de l'Oisans, si connu par les minéraux qu'il renferme, est précisément au milieu d'un cratère de soulèvement parfaitement caractérisé. Du chlorure ou du fluorure de titane paraissent donc avoir fait partie des vapeurs qui sont sorties du cirque de la Bérarde lors de sa formation.

« Les petits dépôts de fer oligiste qui accompagnent les oxydes de titane presque partout, ceux qui sont souvent associés aux gîtes d'étain, comme à Altenberg en Saxe, et à Saint-Just en Cornouailles, établissent une analogie entre le gîte de titane et d'étain, et certains amas plus ou moins volumineux du fer oligiste qui paraissent dus aussi à la décomposition du chlorure et du fluorure de fer. En décomposant le perchlorure de fer par la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine, j'ai obtenu du fer oligiste en morceaux confusément cristallins qui ressemblent, à s'y méprendre, à certaines variétés de minerai de Framont. La formation des filons d'oxyde de titane et des amas stannifères telle que je l'ai exposée, jette du jour sur plusieurs faits relatifs au métamorphisme des roches. On voit, en effet, comment les minéraux les plus fixes, tels que l'oxyde d'étain, les oxydes de titane, le quartz, doivent souvent leur existence à des composés très-volatils. Ces éléments volatils ont dû non-seulement pénétrer dans les fissures qui leur étaient ouvertes, mais aussi ont pu imprégner des massifs entiers de roches qui n'étaient pas imperméables au gaz. Le fluor est tellement répandu dans les roches granitiques et dans un grand nombre de roches schisteuses cristallines, que, selon toute probabilité, son rôle n'a pas été réduit aux étroites limites des gîtes d'étain et de ti-

tane. Au Saint-Gothard, dans l'Oisans et au Brésil, où les gîtes de titane sont renfermés dans des roches métamorphiques, on doit croire que la formation de ces gîtes est en connexion avec les phénomènes qui ont opéré le métamorphisme des roches encaissantes. »

117. — Recherches sur la composition des roches; par M. DELESSE (*Annales des Mines*, 4e série, t. XIII, p. 379).

Dans l'*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 194, nous avons mentionné un procédé imaginé par M. Delesse pour déterminer approximativement les proportions en volume des minéraux qui constituent une roche phanérogène. Si on représente par 100 le volume de la roche, on obtient à l'aide de ce procédé les résultats suivants pour les proportions en volume des minéraux constituants de la roche :

(1) *Granite rouge d'Égypte.*

Orthose rouge	49	Quartz	44
Oligoclase blanc	9	Mica noir	4

(2) *Granite porphyroïde et syénitique de Rupt.*

Orthose blanc	31	Quartz gris, hornblende et mica noirâtre	56
Andesite vert d'huile	13		

(3) *Granite un peu porphyroïde du Tholy* (Vosges). — (4) *Variété grenue de.* (5) *Granite porphyroïde des Vosges.*

	(3)	(4)	(5)		(3)	(4)	(5)
Orthose blanc	45	43	28	Quartz gris	52	55	60
Andesite rougeâtre	2		7	Mica	1	2	5

(6) *Granite porphyroïde des Vosges* (autre variété).

Orthose blanc	11	Quartz formant pâte avec les deux feldspaths et un peu de mica	80
Andesite rougeâtre	5	Mica	4

(7) *Diorite à gros grain.*

Oligoclase blanc avec un peu de quartz	62	Hornblende verte	48

(8) *Diorite orbiculaire de Corse.*

Feldspath vosgite	84	Hornblende	16

(9) *Porphyre quartzifère des Vosges.*

Orthose blanc	11	Pâte feldspathique et quartzeuse blanc jaunâtre	73
Quartz cristallisé	13	Pinite et mica	3

(10) *Porphyre rouge antique.*

Oligoclase rose	11
Amphibole	2
Pâte rouge marron	87

(11) *Mélaphyre de la goutte des forges à Giromagny.*

Labrador blanc verdâtre	35
Amygdaloïdes calcaires	3
Pâte sombre violacée	62

(12) *Porphyre vert antique.*

(*a*) — (*b*) variété de (*a*). — (*c*) variété de (*a*) riche en labrador.

	(*a*)	(*b*)	(*c*)		(*a*)	(*b*)	(*c*)
Labrador verdâtre	43	42	54	Pâte verte	57	58	4

Le plus généralement, les proportions des divers minéraux qui se trouvent dans une roche diffèrent assez notablement de celle qu'on serait porté à admettre *a priori*, d'après son inspection; les différences tiennent à des effets très-variés produits par le *contraste* des couleurs propres aux minéraux, et aussi au mode de *répartition* de ces derniers dans la roche. On peut remarquer à ce sujet qu'un minéral ayant une couleur éclatante comme le mica, et qui présente, comme lui, une multitude de cristaux très-petits, répandus dans la masse de la roche de laquelle ils se détachent très-nettement, se trouve toujours en proportion beaucoup moins grande qu'on ne serait tenté de l'admettre d'après l'aspect de la roche.

Lorsqu'on aura déterminé, ainsi que pour les roches précédentes, les proportions en volume des minéraux constituants qui se trouvent dans l'unité de volume d'une roche, on conçoit qu'il sera facile de calculer la composition chimique de sa masse : elle résultera en effet de la composition de chacun de ses minéraux, qui peut être connue fort exactement par des analyses directes, soit approximativement par des analyses de minéraux semblables. Ce procédé a a été appliqué à la *syénite des ballons* des Vosges, et les résultats qui ont été obtenus font voir comment on peut arriver à connaître d'une manière suffisamment exacte la composition chimique d'une roche sans être obligé d'en faire une analyse spéciale et à l'aide d'un *procédé* purement *mécanique*.

118. — Comparaison des densités d'un composé à l'état cristallin, à l'état vitreux et à l'état de mélange; par M. Delesse (*Bulletin de la Société géologique de France*, 2e série, t. IV, p. 1391).

M. Delesse a comparé, principalement pour les feldspaths, la densité d, à l'état *cristallin*, avec la densité d' du même feldspath, fondu ou amené à l'état *vitreux*, et avec la densité moyenne δ résultant des différentes substances qui le composent en supposant qu'elles fussent à l'état de *mélange*.

Soient p, p_2, p_3, les quantités pondérales de ces substances qui entrent dans la composition du feldspath; $d, d_2, d_3 =$ les densités des substances composantes dont les poids sont respectivement p_1, p_2, p_3, on a

$$\delta = \frac{100}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2} + \frac{p_3}{d_3}}$$

Soient d la densité de la silice $= 2,65$, d_2 celle de l'alumine $= 4,15$, d_3 celle de l'oxyde de fer $= 5,20$, d_4 celle de la chaux $= 3,18$, d_5 celle de la soude $= 2,81$, d_6 celle de la potasse $= 2,66$, d_7 celle de l'eau $= 1$. En appliquant la formule qui précède aux principaux feldspaths, on trouve, d'après leur composition chimique, qu'on a pour les valeurs δ.

	Adulaire du Saint-Gothard.	Orthose des Ballons.	Albite à Potasse.	Oligoclase.	Andesite des Ballons.	Labrador de Belfahy.	Vosgite de Ternuay.	Anorthite de La Somma.
DENSITÉ trouvée ou du minéral $d =$	2,576	2,551	2,622	2,668	2,683	2,719	2,771	2,763
DENSITÉ calculée ou du mélange $\delta =$	2,847	2,900	2,861	2,934	2,907	2,901	2,883	3,165

On voit, d'après le tableau précédent, que, *dans le feldspath, la densité à l'état de mélange est plus grande que la densité à l'état cristallin, et plus grande*, a fortiori, *que la densité à l'état vitreux.*

Par conséquent, si on suppose que les composants du feldspath, d'abord à l'état de mélange, forment une combinaison cristalline, et soient ensuite vitrifiés par l'action de la chaleur, il y aura successivement augmentation de volume dans la cristallisation, puis dans la vitrification.

Au premier abord, la relation $\delta > d > d'$, qui existe entre les densités d'un feldspath à l'état cristallin d, à l'état vitreux d', et à l'état de *mélange* δ, paraît *paradoxale;* il semble, en effet, que la densité du mélange δ n'est autre que la densité du verre d'; mais on voit, au contraire, que ces densités sont très-différentes, que d, et à plus forte raison que d', est toujours beaucoup plus petit que δ; par conséquent, lorsque des bases telles que l'alumine, la chaux, la soude, la potasse, etc., sont dissoutes dans de la silice, de manière à former un verre, le volume de ce verre est plus grand que la somme des volumes de chacune des substances qui le composent : dans le cas des feldspaths, l'augmentation de volume de la silice, par suite de la dissolution des bases, peut même aller jusqu'à 20 et 25 pour 100 du volume à l'état vitreux.

M. Longchamps et M. Billet avaient déjà appelé l'attention des physiciens sur les variations que présentent les volumes de corps solubles avant et après la dissolution; on voit que ces variations sont surtout très-notables lorsque le dissolvant est de la silice.

119. — Sur la conductibilité électrique des principales roches à de hautes températures, par MM. Rivot et Philipps (*Annales des Mines*), XIV, p. 57.

Ces expériences ont été entreprises dans le but de faciliter les recherches ultérieures des géologues, sur le rôle qu'a pu jouer l'électricité dans la formation de certaines espèces de filons métalliques, et, principalement, dans les variations assez brusques de richesses avec le changement de la roche encaissante que présentent plusieurs filons.

Les auteurs étudieront plus tard les conductibilités des mêmes roches soumises à une température basse et sous l'influence de l'eau à une pression considérable; leurs études se rapporteront alors aux deux modes le plus généralement admis des filons métalliques; ceux formés par voie ignée et ceux formés par voie humide dans des terrains submergés.

Les seuls minéraux qui conduisent l'électricité à la température

ordinaire sont : la galène, la pyrite de fer, le cuivre pyriteux, le sulfure d'antimoine et le fer oxydulé magnétique.

Beaucoup d'autres roches conduisent assez bien l'électricité, quand elles sont imprégnées d'eau ou portées à une température élevée. Les argiles refractaires sont conductrices à la température ordinaire, quand elles sont humides ; elles cessent de l'être quand elles sont bien desséchées et conservent cette non-conductibilité à toute température. Cette propriété a été très-utile pour les expériences de MM. Rivot et Phillips, car elle a écarté l'influence des creusets et des luts réfractaires sur la conductibilité des différentes matières essayées.

Les expériences furent faites de la manière suivante : Dans un creuset de Hesse, on disposait deux fils de platine, maintenus par du lut à une distance de 1 centimètre plongeant jusqu'au fond du creuset et traversant le fourneau dans deux tubes de porcelaine lutés au creuset. Ces tubes étaient destinés à garantir les fils de platine du contact du charbon du fourneau. On plaça dans le creuset, environ 10 grammes de matière à essayer, le creuset fermé par un couvercle bien luté, était disposé dans un fourneau à réverbère, surmonté d'un tuyau en tôle de 1 mètre, et capable de produire une température plus que suffisante pour les essais de cuivre. Les deux tubes de porcelaine traversaient horizontalement le fourneau et sortaient par une ouverture latérale.

Au moyen d'un galvanomètre placé dans le circuit, les auteurs purent constater sans peine l'énergie du courant.

Les résultats de ce travail sont résumés dans le tableau suivant, dans lequel les roches et minéraux sont rangés dans l'ordre décroissant de leurs conductibilités.

1. Amphibole noire. 2. Schiste chloritique, parallèlement aux feuillets. 3. Toadstone. 4. Porphyre rouge. 5. Elvan de Cornouailles. 6. Schiste chloritique, normalement aux feuillets. 7. Porphyre rouge, pulvérisé et bien fondu. 8. Pyroxène noir. 9. Feldspaths (orthose, albite, ryacolithe). 10. Killas. 11. Mica. 12. Gneiss granite. 13. Quartz, pyroxène blanc et vert, amphibole verte, elvan de Freiberg. 14. Argiles réfractaires, calcaires.

120. — Recherches sur les verres provenant de la fusion des roches; par M. Delesse (*Bulletin de la Société Géologique*, 2 série, t. IV, p. 1380).

M. Delesse a continué ses recherches sur les verres obtenus en fondant les différentes roches dans un four de verrerie : les variations de densité que présentent la roche et son verre sont données par le tableau suivant :

TABLEAU FAISANT CONNAITRE LA VARIATION DE DENSITÉ DES DIVERSES ROCHES QUAND ELLES PASSENT DE L'ÉTAT CRISTALLIN A L'ÉTAT VITREUX.

NUMÉROS D'ORDRE.	DÉSIGNATION DE LA ROCHE.	LIEU DE PROVENANCE	PERTE au FEU p. 100.	DENSITÉ de la roche d.	DENSITÉ du verre d'.	DIFFÉRENCE $d - d'$.	DIMINUTION de densité $\frac{d-d'}{d} = \frac{v'-v}{v'}$
	Granites.						
1	*Granite* à grain moyen, très-riche en quartz avec quelques paillettes de mica noir.	La Roche en Brenil (Côte-d'Or).	»	2,622	2,321	0,301	11,09
2	*Granite* à grain fin, riche en quartz avec orthose blanc, andesite et mica noir.	Le Tholy (Vosges).	»	2,635	2,353	0,172	10,32
3	*Granite* à grain fin : il est recherché pour le pavé de Paris.	Vire (Calvados).	»	2,730	2,450	0,280	10,26
4	*Granite*. (Expérience de M. Ch. Deville.)	Le bec d'Andoux.	»	2,623	2,360	0,263	10,03
5	*Granite* à petit grain : il est recherché pour le pavé de Paris.	Sainte-Honorine (Orne).	»	2,684	2,423	0,261	9,76
6	*Granite* porphyroïde à grain moyen, avec orthose rose : il est employé pour le pavé de Paris.	Flamanville (Manche).	0,26	2 680	2,427	0,253	9,44
7	*Granite* à grain fin : il est recherché pour le pavé de Paris.	Saint-Brieuc (Côtes-du-Nord).	0,55	2,751	2,496	0,255	9,27
	Leptynites.						
8	*Leptynite* blanc, légèrement jaunâtre, avec mica noir brunâtre ; non régulièrement disposé.	Le Tholy (Vosges).	»	2,651	2,336	0,315	11,88
9	*Leptynite* gneisique rosé, avec lamelle de feldspath, orthose rose, quartz blanc grenu, et mica noir brunâtre.	Saint-Étienne (Vosges).	»	2,617	2,376	0,241	9,21
	Granites syénitiques.						
10	*Syénite* avec quartz, orthose fauve, andesite blanche et hornblende vert foncé.	Ballon de Servance (Haute-Saône).	0,70	2,700	2,447	0,253	9,37
11	*Syénite* avec quartz, orthose brunâtre, andesite rouge et hornblende vert foncé.	Plaine de Coravilliers (Haute-Saône).	»	2,660	2,425	0,235	8,84
12	*Syénite* avec quartz, orthose brunâtre, andesite rouge et hornblende vert foncé, variété de (11).	Plaine de Coravilliers (Haute-Saône).	0,70	2,643	2,478	0,165	6,24
	Porphyres granitoïdes.						
13	*Porphyre* quartzifère, à pâte blanche verdâtre.	Montreuillon (Nièvre).	1,08	2,576	2,301	0,275	10,68
14	*Porphyre* granitoïde avec orthose, andesite et mica.	La Rochotte près Faucogney (Hte-Saône).	0,94	2,651	2,425	0,226	8,53
	Porphyres.						
15	*Porphyre* à pâte d'un brun foncé, généralement employé à la confection des mortiers.	Elfdalen (Suède).	»	2,623	2,349	0,274	10,44
16	*Petrosilex* gris brunâtre, en bande de quelques décimètres dans le porphyre						

	de transition des Vosges.	Auxelles-Haut (Haut-Rhin).	1,99	2,662	2,418	0,244	9,17
20	*Porphyre* vert, à base de feldspath andesite.	Chagey (Haute-Saône).	2,34	2,764	2,514	0,250	9 05
21	*Porphyre* brun, à cristaux de feldspath très-peu distincts.	Plancher-les-Mines (Haute-Saône).	1,01	2,633	2,423	0,210	7,94
	Diorites.						
22	*Porphyre dioritique* à pâte d'un beau vert foncé et sans quartz.	D'Égypte.	1,81	2,921	2,679	0,242	3,29
23	*Diorite* à gros grains, avec hornblende vert noirâtre, sans quartz.	Château-Lambert (Haute-Saône).	1,40	2,799	2,608	0,171	6,15
24	*Diorite* a grain moyen, avec hornblende noirâtre, sans quartz.	Château-Lambert (Haute-Saône).	1,44	2,858	2,684	0,174	6,09
	Euphotides, etc.						
25	*Variolithe* de la Durance.	Hautes-Alpes.	2,29	2,896	2,288	0,606	20,93
26	*Euphotide* avec saussurite grise, légèrement bleuâtre et diallage vert d'émeraude.	D'Orezza (Corse].	2,68	3,100	2,664	0,456	14,71
27	*Euphotide* avec saussurite blanche verdâtre et diallage verte bronzée en cristaux nettement séparés.	Mont-Genèvre (Hautes-Alpes).	5,78	2,898	2,641	0,257	8,87
28	*Schiste talqueux* à structure gneisique, avec filets de quartz grenu et chlorite.		»	2,773	2,546	0,227	8,12
	Melaphyres.						
29	*Porphyre* de Belfahy (Melaphyre) à pâte vert noirâtre et à grands cristaux verdâtres de Labrador.	Belfahy (Haute-Saône).	2,14	2,775	2,604	0,171	6,16
	Trachytes.						
30	*Trachyte* rosé, peu cristallin. (Expérience de M. Ch. Deville.).	Montagne de Chahorra.	»	2,725	2,617	0,110	4,04
	Basaltes et roches volcaniques anciennes.						
31	*Lave* ancienne d'une couleur brun marron pâle, avec cristaux d'anorthite et quelques grains de péridot.	De la base de l'Hécla.	»	2,844	2,718	0,126	4,43
32	*Basalte* noir bien compacte, avec grains de peridot.	Du Kaisersthul.	»	2,931	2,814	0,117	3,99
33	*Lave* basaltique. (Expérience de M. Ch. Deville.).	Cône de los Majorquines.	»	2,946	2,836	»	»
34	*Basalte* du pic de Fogo. *Idem.*	Iles du cap Vert.	»	2,971	2,879	0,110	3,72
35	*Porphyre* amygdaloïde brun marron, avec cristaux de feldspath Labrador et géodes siliceuses.	D'Oberstein (Palatinat).	3,68	»	»	0,077	2,88
	Laves et roches volcaniques vitreuses.						
36	*Lave* vitreuse du pic. (Expérience de M. Ch. Deville.).	Du Pic.	»	2,570	2.464	0,106	4,13
37	*Lave* moderne de la coulée de 1846, couleur très-foncée tirant sur le noir.	De l'Hécla.	»	2,762	2,678	0,082	2,97
38	*Obsidienne* compacte et bien caractérisée, noire, vitreuse (donnée par M. Descloizeaux.	De l'Hécla.	»	2,383	2,349	0,034	1,43
39	*Lave* verte. (Expérience de M. Ch. Deville.).	Volcan de Chahorra.	»	2,486	2,466	0,020	8,83
40	*Ponce* du Pic. (Expérience de M. Ahich.).	Pic de Ténériffe.	»	2,477	2,456	0,021	8,75
41	*Obsidienne* du Pic. (Expérience de M. Ch. Deville.).	Pic de Ténériffe.	»	2,482	2,495	0.013	0,52
42	*Obsidienne* jaunâtre. *Idem.*	Las pedras Blancas.	»	2,383	2,476	0,093	3,90
	Roches à base de mica.						
43	*Granite* très-riche en mica noir, avec hornblende verte, un peu de feldspath orthose et de quartz.	De Clefcy (Vosges).	0,96	2,902	2,622	0,280	9,65
44	*Gneiss* avec mica noir et un peu d'orthose blanc.		0,95	2,821	2,625	0,196	6,94
45	*Roche* formée de mica noir éclatant et de grenat melanite.	De la Somma au Vésuve.	0,10	2,934	2,829	0,105	3,58
46	*Minette* (Woltz) brune foncée d'un filon de 50 centimètres d'épaisseur qui se trouve dans la syénite.	Sommet du ballon d'Alsace.	2,65	2,644	2,551	0,093	3,52

Quand les *roches* passent de l'état *cristallin* à l'état *vitreux*, elles éprouvent une diminution de densité, qui, toutes choses égales, paraît être d'autant plus grande, qu'elles ont plus de silice et d'alcali, et, au contraire, d'autant plus petite, qu'elles ont plus de fer, de chaux et d'alumine.

En rangeant ces roches par ordre de diminution de densité, celles qu'on regarde comme les plus *anciennes*, se trouvent *généralement* les *premières;* tandis que les plus *modernes* sont les *dernières;* et en tous cas leur ordre de diminution de densité est à peu près l'ordre *inverse* de leur *fusibilité*.

Les diminutions de densité d'une même famille de roches sont quelquefois assez variables ; cependant on peut généralement les considérer comme comprises entre les limites données par le tableau suivant :

Granites, leptynites, porphyres quartzifères, etc.	9 à 11	pour 100
Granites syénitiques et syénites..............	8 à 9	»
Porphyres rouges, bruns et verts avec ou sans quartz qui sont à base d'orthose et d'oligoclase ou d'andesite..........................	8 à 10	»
Diorites et porphyres dioritiques.............	6 à 8	»
Melaphyres............................	5 à 7	»
Basaltes et trachytes, roches volcaniques anciennes.	3 à 5	»
Laves, roches volcaniques et vitreuses.........	0 à 4	»

121. — Recherches sur quelques minéraux de l'Amérique septentrionale; par M. Hermann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 1).

Gibbsite. Ce minéral se rencontre à Richmond, dans le Massachusets, en société du fer limoneux qu'il recouvre fréquemment; d'autres fois il se présente en concrétions stalactiformes. Il possède la dureté du spath d'Islande; sa densité est de 2,20 à 2,44.

La composition du gibbsite varie avec son état physique. M. Hermann s'en est assuré par trois analyses, qui diffèrent entre elles par les résultats, et dont aucun ne ressemble à ceux qu'il a déjà publiés (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 155).

Voici ces résultats :

	N° 1		N° 2	N° 3
Alumine...........	26,66	38,29	50,20	53,92
Acide phosphorique..	37,62	26,30	15,30	11,90
Eau...............	35,72	35,41	34,50	34,18
Densité...........	2,21		2,44	2,20

N° 1, *a* et *b* sont deux variétés de gibbsite recueillies à la surface du fer limoneux.

N° 2 constituait une stalactite.

N° 3 était une masse poreuse, à cassure terreuse.

M. Hermann a d'abord expérimenté sans succès le procédé proposé par M. Frésénius et par M. Kobell, pour séparer l'acide phosphorique d'avec l'alumine. On sait que d'après ce procédé on fait dissoudre le phosphate dans l'acide chlorhydrique, et on ajoute à la liqueur de l'acide tartrique en quantité suffisante pour que l'ammoniaque ne produise plus de précipité, puis on ajoute de l'ammoniaque en excès, et enfin du sulfate de magnésie, ce qui doit amener une précipitation de phosphate ammoniaco-magnésien. M. Hermann n'ayant pu obtenir la séparation voulue, il a repris son ancien procédé, qui est le suivant :

On dose d'abord l'eau par la calcination, puis on fait fondre avec de l'hydrate de soude le résidu dont on connaît le poids, et on fait dissoudre le produit dans l'eau. La dissolution limpide est ensuite rendue acide par l'acide nitrique et complétement dépouillée de son acide carbonique. Après cela on ajoute du chlorure de calcium, puis, peu à peu, de l'ammoniaque en excès. Tout l'acide phosphorique se précipite alors à l'état de $PhO^5,3CaO$; mais à mesure qu'on ajoute de l'ammoniaque, il se dépose aussi de l'hydrate d'alumine. Après un lavage convenable, on calcine ces précipités, dont le poids sera plus grand que celui du phosphate d'alumine employé, et l'excès du poids représentera celui de la chaux qui est entrée en combinaison. Pour en séparer l'acide phosphorique, on fait fondre avec de la soude caustique, et on traite ce produit par l'eau, qui dissout l'aluminate sans agir sur le phosphate de chaux, car ce dernier n'a éprouvé qu'une légère altération de la part de la soude. On fait donc digérer ce phosphate avec de l'acide sulfurique ; on éloigne le sulfate de chaux et l'acide sulfurique en excès, et on a

un résidu de phosphate acide de chaux qui se prête fort bien au dosage de l'acide phosphorique.

Silicates manganeux de l'Amérique du Nord.

Les minéraux de ce groupe ont été d'abord examinés par M. Thomson, mais comme on a plus tard rapporté les analyses de ce minéralogiste à d'autres espèces, il en est résulté une grande confusion; c'est pour y mettre un peu d'ordre que M. Hermann a repris l'étude de ces minéraux.

Il les divise en 3 groupes qui sont :

a, le mangan augite	SiO^2,RO
b, le mangan amphibole	$9SiO^2+8RO$
c, le mangan péridot	SiO^2+2RO.

Mangan augite. Cette espèce, qui est également désignée sous le nom de *rhodonite,* se caractérise par une structure augitique et par son clivage, suivant un prisme vertical de 87° 6′ et par sa composition qui correspond sensiblement à celle de SiO^2,MnO.

L'échantillon examiné est originaire de Sterling, dans le New-Jersey; il se présente en masses cristallines entremêlées de franklinite et de braunspath.

Indépendamment de son clivage, suivant les faces du prisme, il se clive encore suivant la base qui forme avec l'axe un angle de 74°. Les faces de clivage sont très-brillantes.

Sa poudre est rosâtre, mais elle brunit par la calcination.

Dureté 5,5; densité 3,63.

Silice	46,48
Protoxyde de fer	7,23
» de manganèse	31,52
» de zinc	5,85
Chaux	4,50
Magnésie	3,09
Perte au feu	1,10

On trouve encore à Sterling, le *fowlerite,* qui a la plus grande analogie avec le précédent; M. Hermann soupçonne que le fowlerite n'est qu'un produit de décomposition du rhodonite.

L'espèce *b* comprend le sesquisilicate et le bisilicate de manga-

nèse (Thomson). Le premier se trouve à Sterling et forme des prismes rhomboïdaux obliques de 123° 30′. Son éclat est vitré, sa dureté est celle du feldspath; il possède une densité de 3,58.

Le *bisilicate* se rencontre à Cummington (Massachusets) entremêlé de quartz ou de spath grenu. Il jouit d'une structure grenue, cristalline.

Éclat vitré, couleur rose; transparent sur les bords. Sa dureté est celle du feldpath; densité 3,42. Il noircit par l'efflorescence.

Silice	48,91
Protoxyde de manganèse avec des traces de » de fer	46,74
Chaux	2,00
Magnésie	2,35

D'où M. Hermann déduit la formule

$$9SiO^2 + 8MnO.$$

c) Mangan péridot ou *téphroïte*. Ce minéral se trouve à Sparta, dans le New-Jersey, accompagné de rothzinkerz, de willémite et de franklinite. Il est compacte, cependant il se clive suivant un prisme rectangulaire. Sa cassure est inégale. Dureté 5,5; densité 4,06. Raie gris de cendre.

D'après M. Rammelsberg, le téphroïte est formé de

Silice	28,66
Protoxyde de manganèse	68,88
» de fer	2,92

On compte encore parmi ces minéraux le troostite, analysé par M. Thomson, et qui accompagne le rothzinkerz et le franklinite, qui se trouvent à Sparta et à Sterling (New-Jersey).

D'après M. Hermann, le troostite est une variété du willémite, dont il possède la composition, à l'exception toutefois d'un peu d'oxyde de zinc, qui y est remplacé par l'oxyde manganeux et la magnésie.

Silice	26,80
Oxyde de zinc	60,07
Protoxyde de manganèse	9,22

Magnésie	2,91
Protoxyde de fer	traces.
Perte par la calcination	1,00

Cette composition correspond à la formule SiO^2+2RO, qui est la formule du willémite.

D'après M. Hermann, le jeffersonite est identique avec l'augite; l'analyse qu'il a faite du premier lui a donné les résultats que voici :

Silice	49,91
Alumine	1,93
Protoxyde de fer	10,53
» de manganèse	7,00
Oxyde de zinc	4,39
Chaux	15,48
Magnésie	8,18
Perte par la calcination	1,20

D'après cela la composition du jeffersonite correspond à la formule générale SiO^2,RO des augites; et ce minéral peut être considéré comme une variété d'augite.

Pennite. Nouveau minéral. Il se trouve sur le fer chromé aux environs de Penna dans l'Amérique septentrionale. Il constitue des croûtes denses ou des grains dont la surface est d'un beau vert.

Sa dureté est plus considérable que celle du spath calcaire; elle est inférieure à celle du spath fluor. Densité, 2,86.

Chauffé dans un tube, il perd de l'eau, et devient d'un gris noirâtre.

La couleur se modifie de la même manière quand on le chauffe dans une pince.

L'acide chlorhydrique attaque et dissout le minéral même à froid en produisant une forte effervescence.

Acide carbonique	44,54
Chaux	20,10
Magnésie	27,02
Oxyde de nickel	1,25
» ferreux	0,70
» manganeux	0,40
Alumine	0,15
Eau	5,84

D'où M. Hermann déduit la formule

$$CO^2,3(CaO,MgO,NiO,)+HO.$$

122. — Recherches sur des minéraux russes ; par M. Hermann. — **Observations sur le lépolithe, le lindsayite et l'hyposclérite ;** par M. Breithaupt (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 387 ; t. XLVII, p. 222 ; et t. XLVIII, p. 254 et 387).

La serpentine cristallisée n'a été trouvée, jusqu'à ce jour, que dans deux endroits : à Snarum en Norvége, et à Chursdorf en Saxe, dit-on. D'après M. Hermann, on en rencontre : 1° aux environs de Miask près du lac Auschkal ; 2° près de Kyschtymsk, près de la Barowska ; 3° à Pyschminsk aux environs de Katharinenbourg, et enfin à sept lieues sud du Balschoi-Reft.

M. Hermann considère la serpentine comme identique avec le chrysolithe. Comme le villarsite possède la même forme que ces derniers, mais que sa composition est différente, l'auteur fait de ces trois minéraux un groupe de corps hétéromères, qu'il appelle le groupe du péridot, dans le genre du groupe de l'épidot, dont nous avons parlé l'année dernière (*Annuaire de Chimie* 1849, p. 212). Dans ce groupe du péridot, il place le *monticellite*, le *batrachite*, le *chrysolithe*, le *fayolithe*, le *knebilite*, le *téphroïte*, le *villarsite* et la *serpentine*.

Marmolithe. — M. Hermann a trouvé à Orijervfi, dans la Finlande, le marmolithe qu'on n'a pu rencontrer, jusqu'ici, que dans quelques contrées de l'Amérique septentrionale. Cependant le marmolithe de Finlande se distingue de ce dernier par sa structure ; ainsi il est compacte, tandis que celui d'Amérique est lamelleux.

Le marmolithe de Finlande est toujours accompagné de pyrite cuivreuse, de pyrite et de galène.

Il possède une cassure conchoïde et transparente sur les bords. Il est friable, sa poudre est blanc verdâtre ; densité 2,44. Il est un peu plus dur que le spath d'Islande.

Ce minéral a fourni par l'analyse les résultats qui suivent :

Silice	40,00
Protoxyde de fer	1,80
Magnésie	42,40
Eau	15,80

M. Hermann déduit de là la formule

$$3SiO^2 + 5MgO + 4HO$$

qui interprète également bien la formule du marmolithe lamelleux.

L'auteur a trouvé dans la même localité du *gillingite*; ce minéral a été considéré jusqu'ici pour de l'hysingérite. Il en diffère par sa composition et ses propriétés. La densité est de 2,971, la composition est la suivante :

Silice	29,51
Sesquioxyde de fer	10,74
Protoxyde »	37,49
Magnésie	7,78
Eau	13,00

d'où il déduit la formule

$$6(SiO^2,2RO) + 2SiO^2 + Fe^2O^3 + 12HO.$$

Cette composition s'accorde avec celle du gillingite que Berzélius a analysé.

Talc de Roschkina. — Les opinions varient au sujet de la composition du talc. M. Berthier lui attribue la formule $2SiO^3 + 3MgO$, M. Kobell $5SiO^3 + 6MgO$; M. Marignac $3SiO^3 + 4MgO$, et M. Gmelin $5SiO^2 + 4MgO$. Ces divergences ont décidé M. Hermann à entreprendre l'analyse du talc de Roschkina qui était très-beau. La formule qu'il déduit de ses analyses s'accorde avec celle de M. Marignac.

Speckstein. — M. Hermann admet des speckstein anhydres et des speckstein hydratés qu'il appelle *hydrostéatite;* il représente le spadoïte de *Capo-di-Bove* par $6SiO^2 + 5MgO + 4HO$, et celui de Middlefield (Amérique septentrionale) par

$$6SiO^2 + 5MgO + 6HO.$$

L'auteur considère l'*hydrotalkite* comme identique avec le *voelcknerite*. M. Hochstetter a fait l'analyse du premier. Voici ses résultats en regard avec ceux que M. Hermann a obtenus avec le voelcknerite :

	Hydrotalkite.	Voelcknérite.
Magnésie...........	36,30	38,59
Alumine...........	12,00	17,65
Sesquioxyde de fer...	6,90	0,00
Eau...............	32,06	43,76
Acide carbonique....	10,54	3,92
Résidu insoluble.....	1,20	

M. Hermann indique un nouveau gisement de la stilbite; il a rencontré ce minéral non loin de Miask, dans les monts Timans (Oural), où il se rencontre avec du phénakite, du beryl et de la topaze. Il constitue de petits nids implantés dans du granite graphique.

Rotofkite. — Ce minéral se rencontre dans le district de Wereja (gouvernement de Moscou), aux environs de la rivière *Rotofka*, où il constitue des couches minces dans la dolomie. Il constitue des plaques friables d'un demi-pouce de largeur, d'une couleur violette.

Avec l'acide chlorhydrique faible, il fait effervescence. D'après quelques essais de M. Hermann, le rotofkite est un mélange de spath fluor et de marne.

Minéraux de la famille des feldspaths. — Sous le nom de lépolithe, on a décrit un minéral encore fort peu connu, sur lequel M. Hermann nous donne des renseignements précis. Il l'a rencontré à Orrijaervfi. Ce minéral présente la forme de l'oligoklase. Il possède la dureté du feldspath; densité 2,75 d'après M. Hermann, et 2,60 à 2,612 d'après M. Breithaupt. Il ne perd que peu d'eau quand on le chauffe.

Silice.........................	42,80
Alumine........................	35,12
Sesquioxyde de fer................	1,50
Chaux..........................	14,94
Magnésie.......................	2,27
Soude..........................	1,50
Perte..........................	1,56

Le lepolithe d'Orijervfi est ordinairement implanté sur la pyrite magnétique et accompagné de linséite, de diopside, de grammatite, de pyrite cuivreuse et de pyrite. Il diffère de celui de Lojo par

l'aspect. La couleur des cristaux de ce dernier est brunâtre; ils sont transparents.

Amphodelite. — Ce minéral a été découvert par M. Nordenskiold à Lojo (Finlande), et à Tunaberg (Suède). Il est tantôt cristallisé, tantôt à l'état compacte. Sa forme primitive est un prisme rhomboïdal oblique, dont l'axe forme avec une des faces du prisme un angle de 94° 20′, et il se clive suivant cet angle. Sa couleur est fleur de pêcher. Dureté 5,5 à 6,0. Densité 2,763.

	Amphodélite de	
	Lojo.	Tunaberg.
Silice	45,80	44,595
Alumine	35,45	35,912
Protoxyde de fer	1,70	0,071
Chaux	10,15	15,019
Magnésie	5,05	4,077
Perte	1,85	0,595

Le premier a été analysé par M. Nordenskiold, et le second par M. Svanberg.

Linséite. — Ce minéral a été décrit par M. Komonen; l'analyse qu'il en a faite n'est pas exacte, si l'on en croit M. Hermann. Il se rencontre dans la mine de cuivre d'Orijarwfi, en société de la pyrite cuivreuse, de la pyrite magnétique, de la galène, de la gilingite, du lépolithe, etc. Sa forme cristalline est celle des feldspaths; ses cristaux possèdent une couleur noire, mais leur cassure est grise.

Voici les résultats que l'analyse a fournis à l'auteur :

Eau	7,00
Silice	42,22
Alumine	27,55
Sesquioxyde de fer	6,98
Protoxyde de fer	2,00
Magnésie	8,85
Potasse	3,00
Soude	2,53
Fluor et acide phosphorique	traces

d'où M. Hermann déduit la formule

$$SiO^2,RO+SiO^2,R^2O^3+HO.$$

Ce serait donc le premier exemple d'un feldspath hydraté; cependant, d'après M. Breithaupt, le linséite ne serait pas une espèce particulière, mais bien une pseudomorphose du lépolithe.

Nous rappellerons à cette occasion que M. Delesse a fréquemment insisté sur l'hydratation des feldspaths; on verra d'ailleurs un peu plus bas l'analyse d'un mémoire de M. Delesse, où cette question est traitée sous toutes ses faces.

Hyposklérite. — Ce minéral, découvert par M. Breithaupt, est encore peu connu. Il se rencontre à Arendal et cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, symétriques; dureté 5,5, densité 2,66.

Silice	56,43
Alumine	21,70
Sesquioxyde de fer	0,75
Protoxyde de manganèse	0,39
» de cérium Lanthane	2,00
Chaux	4,83
Magnésie	3,39
Potasse	2,65
Soude	3,79
Perte par la calcination	1,87

L'auteur en déduit la formule

$$SiO^2,3RO+2(3SiO^2+Al^2O^3).$$

Nous n'avons extrait de tout ce travail sur les feldspaths que les faits qui paraissent nouveaux, mais sans en rien dire de plus qu'on ne sait déjà.

M. Hermann termine son travail en annonçant que M. Romanowski a rencontré dans les filons aurifères du district de Slatoust, de la brookite, de l'anatase et du plomb métallique.

123. — Faits pour servir à l'histoire des minéraux du Harz; par MM. Zincken et Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVII, p. 236).

Apophyllite. — On rencontre près de Harzbourg, dans le Radauthal, de l'apophyllite engagé dans une pâte feldspathique qui paraît être du Labrador. Cet apophyllite possède les caractères qui

suivent : dureté, 4,5, couleur, blanc de neige, éclat nacré, translucide. Il se clive parfaitement d'après une seule direction, et se présente toujours en masses grenues, dépourvues de cristaux nets.

Des écailles minces de cette roche fondent quand on les expose au dard du chalumeau, et donnent un émail.

Densité, 1,961.

Silice	52,44
Chaux	24,61
Potasse	4,75
Fluosilicate de chaux	1,43
Eau	16,73

Épichlorite. — Ce minéral est nouveau, mais il offre une grande ressemblance avec le chlorite, de là son nom ; il a été recueilli à Rifensbeck, près de Neustadt (Radauthal), dans une carrière pratiquée dans le Hornfels, où il est associé à l'épidot, à la pyrite cuivreuse et à la malachite.

L'épichlorite offre l'aspect de l'asbeste ; il possède un toucher gras et se divise facilement en aiguilles d'un vert foncé. Sa raie est verdâtre, son éclat est gras, et sa dureté le place entre le gypse et le sel gemme. Densité, 2,76.

Il fond difficilement au chalumeau ; l'acide chlorhydrique ne le décompose qu'imparfaitement.

Silice	40,88
Alumine	10,96
Sesquioxyde de fer	8,72
Protoxyde de fer	8,96
Magnésie	20,00
Chaux	0,68
Eau	10,18

Les auteurs interprètent ces résultats par la formule

$$2(2SiO^3+3RO+SiO^3,R^2O^3+3HO)+3HO,MgO.$$

Hétéromorphite. — On a trouvé dans le gisement de l'antimoine sulfuré aciculaire (federerz) près de Wolfsberg, un minéral qui possède la composition du federerz, et qui se caractérise par les propriétés suivantes :

Dureté, 3,1 ; densité, 5,678. Structure amorphe, cassure grenue. Couleur, gris de plomb, raie métallique. L'analyse faite par M. Poselger a donné les résultats que voici :

Soufre	20,32
Antimoine	32,98
Plomb	48,48

Le nom de *federerz* impliquant un état physique que ce minéral ne partage pas, les auteurs donnent à ces sulfures le nom général de *hétéromorphite*, en caractérisant le premier par l'adjectif *fibreux* et l'autre par *compacte*.

L'hétéromorphite compacte a déjà été rencontré en 1839 près de Masgdeeprung ; il possède en général les propriétés et la composition du précédent.

Gaensekoethigerz. — Cette substance se trouve à Allemont, Joachimsthal, Schemnitz, et surtout à Andreasberg ; on a confondu bien des minéraux avec elle ; cette dernière a été décrite, pour la première fois, par M. Hausmann; d'après M. Schreiber elle doit renfermer de l'argent, du mercure, du fer, du cobalt, de l'arsenic, et 12,5 pour 100 d'eau.

D'après les auteurs, cette matière est un mélange de différents produits d'oxydation de l'arsenic, d'antimoine et de fer ; ils pensent que sa masse principale est de la *pittizite* (sous-sulfate de fer).

Les auteurs ne l'ont pas analysée; ses caractères minéralogiques sont les suivants : dureté, 2, éclat gras, cassure inégale; couleur blanche ou rose, mêlée de parties noires; elle recouvre ordinairement l'arsenic natif, la galène, l'argent antimonié.

Scheelite. — Les mines de Neudorf et celle d'Albertine, près de Harzgerode, sont les seules qui renferment ce minéral, qui est toujours accompagné de wolfram, de pyrite, de galène, de quartz et de spath. Çà et là on le rencontre comme pseudomorphose du wolfram. Il est jaunâtre ou parfois hyacinthe. Dureté, 5; raie blanche, densité, 6,03

Acide tungstique	78,66
Chaux	21,56

Wolfram. — Le wolfram du Harz possède une densité de 7,143; son analyse a été donnée dans l'*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 277.

Fahlerz. — Les différents *fahlerz* du Harz cristallisent en tétraèdres ou en triakistétraèdres. Leur dureté varie entre celle du spath d'Islande et du spath fluor; leur cassure est conchoïde.

	I.	II.	III.
Soufre.........	24,800	24,220	24,690
Antimoine......	26,560	26,440	25,740
Cuivre.........	30,470	31,530	42,460
Argent.........	10,480	7,270	7,550
Zinc...........	3,390	3,250	3,000
Fer............	3,520	4,360	4,190
Plomb..........	0,780	0,000	0,000
Densité........	4,852	4,892	4,526

N° I est un fahlerz cristallisé du Meiseberg.

N° II est compacte et provient du Tannhofer Gesenk.

N° III est de même origine.

Bournonite. — Le Harz fournit les plus beaux échantillons de bournonite.

	a.	*b.*		*c.*	
Soufre...	19,487	20,150	18,90	19,76	19,62
Antimoine	24,603	»	24,82	24,34	»
Plomb...	40,421	41,830	40,03	42,87	41,92
Cuivre...	13,062	13,480	15,16	13,06	12,38
Densité...	5,703 à 5,792	5,822 à 5,863		5,726 à 5,855	

a constituait des lames hexagonales.

b, cristaux dont les prismes horizontaux étaient dominants.

c, formes prismatiques développées suivant le grand axe.

Minerais de nickel. — Dès 1821, on a remarqué du sulfure de nickel dans la mine de Wolfsberg; depuis on a trouvé différents minerais de nickel qui ont été plus ou moins examinés. Les auteurs en détachent deux, le *bournonite nickelglanz* (I) et le *nickel bournonite* (II).

	I.	II.
Soufre.............	16,86	19,87
Antimoine..........	19,53	24,28
Arsenic............	28,00	3,22

Nickel............	27,04	}	5,47
Cobalt............	1,60		
Plomb............	5,13	......	35,52
Cuivre............	1,33	......	9,06
Fer..............	0,51	......	0,84

Le *bournonite nickelglanz* cristallise en cubes et possède un triple clivage rectangulaire. Dureté, 4,5 ; raie noire ; éclat métallique, couleur grise. Densité, 5,635 ; 5,706.

Le *nickel bournonite* est compacte et possède une cassure grenue. Dureté, 3,5. Densité, 5,524 à 5,592.

Arséniure d'argent. — Les mines de Samson et de Neufang, à Andréasberg, recèlent ce minéral, qui est encore confondu avec différents autres minéraux. Les auteurs en font une espèce spéciale dont voici les caractères :

Couleur, blanc d'étain. Dureté, 3,5. Densité, 7,473. Cassure inégale, raie noire ; il se présente en petits rayons ou en dendrites implantés sur du spath calcaire.

Trois analyses faites sur des substances différentes ont donné les résultats ci-après :

	A	B	C
Soufre...........	0,85	»	1,10
Arsenic..........	49,10	»	»
Antimoine........	15,46	»	15,43
Argent...........	8,88	8,81	8,21
Fer..............	24,60	21,33	»

Wollastonite. — On trouve dans le gabbro de Harzbourg un minéral qui a été considéré pour de la trémolithe. D'après MM. Zincken et Rammelsberg, ce n'est autre chose que du wollastonite $2\,SiO^3 + 3CaO$. L'analyse a en effet donné les résultats que voici :

Silice..............................	53,01
Chaux..............................	44,91
Magnésie..........................	1,04
Oxydes de fer......................	} traces
» de manganèse..............	
Alumine...........................	
Perte au feu......................	1,59

Ce minéral constitue des masses rayonnées, brillantes, et se divise aisément en aiguilles fines. Dureté, 4,5.

Sulfate de baryte et de strontiane de Goerzig, près de Cœthen. — Ce minéral a été recueilli sur une marne compacte. Il renferme 15,12 pour 100 de sulfate de strontiane; il constitue des prismes allongés de la forme propre au spath pesant. Son clivage est parallèle à la face terminale droite. Densité, 4,488.

124. — Détermination de quelques minéraux nouveaux; par MM. Breithaupt et Plattner (*Annalen der Physik und Chemie,* t. LXXVII, p. 127; et t. LXXVIII, p. 417).

Glaukodote.—Ce nom indique que le minéral qu'il désigne possède une couleur bleue. M. Breithaupt lui assigne les caractères minéralogiques suivants: éclat métallique, raie noire; forme primitive, prisme droit rhomboïdal de 112° 36′ et 67° 24′, modifié par des prismes horizontaux et des faces terminales; il possède deux clivages dont l'un, basique, est fort net.

Il est friable, sa dureté est de 7. Sa densité varie de 5,978 à 6,003. Il se rencontre dans le schiste chloritique en société du cobalt gris, de la pyrite cuivreuse, de l'axinite, du quartz; de l'oxyde de cobalt, de la malachite, de la pharmacolite et autres produits de décomposition des différents sulfures qui précèdent.

L'axinite qui accompagne le glaukodote possède une densité considérable, 6,292, ce qui tient à la présence du cobalt dont M. Plattner a trouvé 1 pour 100.

C'est ce minéralogiste qui a fait les analyses des minéraux décrits dans ce mémoire. M. Plattner attribue au glaukodote la formule

$$2(CoS^2+CoAs^2)+(FeS^2+FeAs^2),$$

d'après la composition ci-après

Soufre	20,21
Arsenic	43,20
Cobalt avec un peu de nickel	24,77
Fer	11,90
Quartz	traces.

Par sa composition, le glaukodote se rapproche du cobalt gris, mais ses caractères minéralogiques le placent près du mispickel.

Chauffé dans un tube, le glaukodote abandonne de l'acide sulfureux et un sublimé d'acide arsénieux. Au chalumeau il se comporte comme un cobalt gris fortement ferrugineux.

Embolite ou chlorobromure d'argent. — L'analyse a fait reconnaître dans 100 parties de ce minéral :

Argent........................	66,862
Chlore........................	20,088
Brôme	13,050

d'où M. Plattner déduit la formule

$$2AgBr + 3AgCl.$$

Ce minéral possède un éclat adamantin, une couleur olive à l'extérieur, et jaune ou vert serin à l'intérieur. Sa forme primitive est le cube ; ses cristaux ne se présentent qu'à l'état de cubes modifiés par des faces octaédriques. Parfois il est amorphe et compacte, mais dans ce cas même il possède un clivage cubique.

Sa dureté est environ de 2, sa densité de 5,806. Quand il est fondu il possède celle de 5,789 à l'état jaune, ou de 5,790 quand il est de couleur verte.

L'embolite se rencontre dans la mine Colorada, à Copiapo, dans le Chili, sur un calcaire ocreux qui appartient, d'après M. Domeyko, à une formation de craie. Les cristaux eux-mêmes sont implantés sur du spath. On trouve dans la même mine du chlorure d'argent natif.

Lonchidite. — M. Breithaupt a déjà mentionné ce minéral sous le nom de *kausimkies.* Le nom qu'il propose maintenant doit rappeler la forme du minéral, qui est en effet celle des fers de lance.

Il possède un fort éclat métallique ; sa couleur est d'un blanc d'étain, sa raie est noire ; en général il ressemble aux sulfures d'arsenic par la couleur, l'éclat et la raie.

Sa forme primitive est un prisme rhomboïdal droit, de 75° 36′, et 104° 24′ ; les cristaux sont généralement groupés en hémitropies, d'après la loi de la sperkise. Ils possèdent un clivage distinct suivant les faces du prisme, et une cassure inégale. La dureté varie entre $7\frac{1}{4}$ et $7\frac{3}{4}$. La densité oscille entre 4,925 et 5,001.

Le lonchidite se rencontre parfois en petites quantités dans la mine Frédéric-Auguste, à Gros-Schirma, près de Freiberg, implanté

sur le cuivre gris et accompagné de pyrite, de spath ferrugineux, de quartz, etc. M. Breithaupt l'a encore rencontré dans la mine de Sauschwart, près de Schneeberg, et à Coaks-Kitchen dans le Cornouailles.

Chimiquement le lonchidite se rapproche de la pyrite rhomboïdale, mais minéralogiquement il se place près des sulfures d'arsenic. D'après M. Plattner, ce minéral est en effet une combinaison de S^2Fe avec (S^2Fe+As^2Fe), dont une partie du fer est remplacée par du cuivre et du cobalt.

100 parties de lonchidite ont fourni à l'analyse :

Soufre	49,612
Arsenic	4,396
Fer	44,225
Cobalt	0,354
Cuivre	0,749
Plomb	0,204

Chauffé dans un tube, il abandonne un léger sublimé de sulfure d'arsenic, et le résidu, devenu un peu plus noir, attire l'aiguille aimantée.

Konichalcite. — Ce minéral est originaire de l'Andalousie; il est accompagné de quartz grenu passant à l'état d'hornstein. Il possède un éclat vitré et une couleur qui varie entre le vert pistache et le vert émeraude; sa raie est à peu près de la même couleur. Il se présente en rognons d'une cassure esquilleuse. Sa dureté oscille entre 5 $\frac{1}{4}$ et 5 $\frac{3}{4}$. La densité est de 4,123; son nom doit rappeler sa composition, qui a été déterminée par M. Fritzsche.

Trois analyses ont fourni les nombres ci-après :

	I.	II.	III.
Oxyde de cuivre	31,76	31,60	22,10
Chaux	21,36	21,82	»
Acide arsénique	30,68	32,41	»
» vanadique	1,78	»	»
» phosphorique	8,81	»	9,10
Eau	5,61	5,30	5,56

d'où M. Fritzsche déduit la formule

$$2(3CuO+AsO^5)+6CaO+PhO^5,5HO.$$

Dans cette formule, l'auteur comprend l'acide vanadique dans l'acide arsénique ; comme l'acide vanadique se rencontre si fréquemment en société de l'acide arsénique et de l'acide phosphorique, M. Fritzsche pense que l'acide vanadique doit posséder la formule VaO^5.

125. — Analyse de minéraux; par M. Berlin (*Annalen der Physik und Chemie,* t. LXXVIII, p. 413).

Sodalithe. — Ce minéral a été recueilli à Lamo, île située près de Brewig en Norvége; il s'y trouve en rognons implantés dans l'élaeolithe. D'après une analyse de M. Van-Borc, ce minéral renferme sur 100 parties :

Silice	38,86
Alumine	30,82
Soude	22,03
Potasse	0,51
Chaux	1,21
Magnésie	0,44
Étain, manganèse	traces
Acide tungstique	traces
» molybdique	traces
Chlore	indéterminé.

Thulite. — M. Weibye a recueilli cette roche dans une couche de fer magnétique située dans la mine de fer de Klodeberg près Arendal (Norvége).

Silice	40,28
Alumine	31,84
Sesquioxyde de fer	1,54
Chaux	21,42
Magnésie	0,66
Protoxyde de manganèse	0,95
Acide vanadique	0,22
Perte par la calcination	1,32
Alcali	indéterminé.

M. Berlin déduit de cette analyse une formule qui est celle de l'épidot dont la variété rouge a été appelée *thulite.*

Pyrophyllite. — Ce minéral a été trouvé dans une mine de fer abandonnée de Westanâ (Suède). M. Sjogren en a fait l'analyse.

Densité de 2,78 à 2,79.

Silice	67,77
Alumine	25,17
Sesquioxyde de fer	0,82
Chaux	0,66
Magnésie	0,26
Protoxyde de manganèse	0,50
Eau	5,82

ce qui confirme la formule

$$5SiO^3 + 2Al^2O^3 + 2HO$$

que M. Rammelsberg a proposée pour le pyrophillite de Spaa et de l'Oural.

Il faut ajouter que M. Walmstedt a trouvé pour l'agalmatholite de Chine la composition qui vient d'être rapportée.

Stilbite. — M. Sjogren a analysé deux minéraux de ce nom, mais de provenances différentes; l'un est de Gustafsberg dans le Jemtland (Suède) (I); l'autre a été recueilli dans la Barbro grube (Norvége) (II).

Voici les résultats analytiques rapportés à 100 parties :

	(I).		(II).
Silice	57,41		58,41
Alumine	16,41		16,56
Sesquioxyde de fer	0,25		.....
Chaux	8,75		7,89
Eau	16,90		16,53
Magnésie	traces	Magnésie .... Protoxyde de manganèse	0,54

Le minéral a été desséché à 100°.

Zéolithe rouge de Mora Stenar près d'Upsal. — Cette zéolithe ressemble en tout à l'édelforsite. 100 parties renferment, d'après M. Sjogren :

Silice	51,61
Alumine	19,06
Sesquioxyde de fer	2,96
Chaux	12,53
Eau	14,82

D'après ces résultats, l'auteur adopte pour cette zéolithe la formule que M. Gerhardt a proposée pour le laumontite :

$$2SiO^3+3Al^2O^3+2SiO^3+3CaO+12HO.$$

M. Berlin pense donc que cette zéolithe, ainsi que différentes autres variétés de ce minéral, ne sont autre chose que du laumontite plus ou moins altéré.

Cette opinion a déjà été exprimée par M. Hisinger au sujet de la zéolithe de Fahlun.

126. — Sur la présence de l'iode et du brome dans les salines du Wurtemberg; par M. SIGWART (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 231).

Le fait constaté par M. Sigwart n'est qu'une particularité d'un fait signalé par M. Ossian Henry (*Annuaire de chimie*, 1849, p. 111), d'après lequel on rencontre de l'iode dans tous les gisements de sel gemme.

M. Sigwart n'a trouvé que des traces d'iode dans les eaux mères concentrées de la saline de Friedrichshall et de celles de Clemenshall, dans lesquelles M. Rieckher assure avoir rencontré des proportions assez notables de ce métalloïde. Ces résultats négatifs s'accordent avec ceux obtenus par MM. Degen, Gmelin et Fehling (*Annuaire de chimie*, 1849, p. 238).

Cependant l'auteur a rencontré du brome et de l'iode dans d'autres eaux minérales du Wurtemberg.

Dans celles de Canstatt, de Berg, le brome a pu être constaté au moyen de la réaction avec l'amidon. L'eau sulfureuse de Sebastiansweiler est riche en iode, et celle de Ball en renferme des proportions encore plus considérables.

L'eau acidulée de Teinach et l'eau thermale de Wildbad paraissent exemptes de ces deux métalloïdes.

127. — Analyse d'un diamant carbonique provenant du Brésil; par M. Rivot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 317).

Parmi quelques échantillons remis à l'École des Mines par M. Hofmann, marchand de minéraux, s'en trouvaient deux qui venaient du Brésil, et que l'on annonçait servir à polir les diamants. Leur dureté est en effet plus considérable que celle de la topaze. Ce caractère singulier engagea M. Dufrénoy, directeur de l'école, à inviter l'auteur à en faire l'analyse. Il a examiné un gros fragment pesant 65gr,760, et plusieurs petits morceaux pesant moins de 0,50. Ces derniers seuls ont été analysés. Ces divers échantillons proviennent des mêmes terrains d'alluvion où l'on recueille les diamants au Brésil; les arêtes du gros fragment sont abattues par un long frottement, mais il n'est pas arrondi à la manière des cailloux roulés. Il est d'un noir un peu brunâtre, terne. Examiné à la loupe, il paraît criblé de petites cavités séparant de très-petites lamelles irrégulières, légèrement translucides, irisant la lumière solaire. La couleur brune est très-inégalement répartie dans la masse de l'échantillon. Sur une de ses faces, les cavités sont disposées en ligne droite, ce qui lui donne un aspect fibreux, comme dans les obsidiennes. Il coupe facilement le verre, raye le quartz et la topaze. Sa densité, prise dans l'eau distillée à 12° centigrades, est de 3,012.

Les petits morceaux, soumis à l'analyse, présentent le même aspect et la même dureté; l'un d'eux était de couleur plus foncée; leurs densités, à la même température de 12° centigrades sont :

Pour le premier pesant......	0gr,444..	3,141
Pour le deuxième pesant.....	0 ,410..	3,416
Pour le troisième pesant.....	0 ,332..	3,255

Ces nombres indiquent de grandes différences dans la porosité des échantillons; ils portent à admettre que la densité de la matière elle-même est à très-peu près égale à celle du diamant ordinaire. Par une longue calcination au rouge vif dans un creuset brasqué, les échantillons ne sont pas altérés; ils conservent leur aspect, leur dureté et ne perdent rien de leur poids. Ils ne renferment donc aucune matière volatilisable par calcination à l'abri du contact de l'air, c'est-à-dire ni oxygène, ni hydrogène, ni azote. Ce résultat,

il est vrai, ne prouve pas l'origine ignée de ces diamants, mais il rend peu probable l'opinion émise par M. Liebig, que les diamants proviennent de l'erémacausie des matières organiques végétales.

Les trois échantillons ont été brûlés successivement dans l'oxygène pur, au moyen de l'appareil employé par M. Dumas pour la combustion du diamant. L'oxygène provenant de la décomposition du chlorate de potasse était contenu dans un grand gazomètre; il était desséché et purifié avant son arrivée dans le tube à combustion par son passage à travers deux tubes à ponce sulfurique et un tube à potasse.

Les gaz sortant du tube en porcelaine à combustion passaient dans un tube à boules contenant de l'acide sulfurique concentré, puis dans deux tubes à boules contenant une dissolution concentrée de potasse et séparés d'un flacon aspirateur par une petite nacelle en platine. Le courant d'oxygène était réglé avec facilité par l'eau versée dans la cuve supérieure du gazomètre et par les flacons aspirateurs fixés à l'extrémité de l'appareil. On a du reste employé toutes les précautions recommandées par M. Dumas.

En calculant la quantité de carbone d'après l'augmentation de poids des tubes à boules à potasse liquide, et en admettant 75 pour l'équivalent du carbone, on est arrivé aux résultats suivants, rapportés à 100 de matière.

		Densité.	Cendres.	Carb.	Somme.
Échantillon n° 1, pesant..	0gr,444 .	3,141..	2,03..	96,84..	98,87
Échantillon n° 2, pesant..	0 ,410..	3,416..	0,24..	99,73..	99,97
Échantillon n° 3, pesant..	0 ,332..	3,251..	0,27..	99,10..	99,37

Pour la combustion de l'échantillon n° 1, on n'a employé qu'un seul tube à boules et à potasse liquide, en sorte qu'une partie de l'acide carbonique produit par la combustion a dû être perdue; et en effet, dans les deux autres expériences, pour lesquelles on a placé deux tubes à boules contenant une dissolution de potasse, le second tube a augmenté de poids de quelques centigrammes.

Les deux dernières analyses prouvent que les échantillons sont composés exclusivement de carbone et de cendres.

Les cendres étaient jaunâtres; et, pour l'échantillon n° 1, elles avaient conservé la forme du diamant. Examinées au microscope, elles ont paru composées d'argile ferrugineux et de petits cristaux transparents dont la forme n'a pu être déterminée.

128. — Sur un lignite extrait dans un sondage; par M. Barruel (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 237).

Dans un sondage exécuté à la Villette, dans le but de faire un puits artésien, on a trouvé un lignite qui, dit M. Barruel, est probablement le même que celui qu'on a déjà trouvé dans divers endroits du bassin de la Seine, de la Bièvre et de l'Yonne. Sur une épaisseur de $1^m,50$, on le trouve dans l'état de pureté de l'échantillon; au-dessus et au-dessous sont deux couches de lignite très-argileux, ayant deux mètres de puissance; on l'a rencontré à 73 mètres de profondeur.

Il renferme :

Matières volatiles..................	51,33
Charbon.........................	33,81
Cendres..........................	14,86

Les cendres contiennent de la chaux, de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de fer. Ce lignite est un peu pyriteux; mais il constitue un combustible qui peut rendre de très-bons services dans une foule d'usines qui n'ont pas besoin d'une très-haute température.

129. — Description minéralogique de l'arkansite; par M. Breithaupt. — **Sur l'identité de l'arkansite avec le brookite;** par M. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVII, p. 302 et 586). — **Même sujet;** par M. Miller (*Philosophical Magazine*, t. XXXV, p. 75).

Une étude minéralogique attentive de l'arkansite a conduit M. Breithaupt à admettre que ce minéral constitue un genre particulier complétement distinct du brookite. Telle n'est pas cependant l'opinion de M. Miller et de M. Rammelsberg, qui sont arrivés, chacun de son côté, à une conclusion différente de celle de M. Breithaupt. En effet, d'après ce minéralogiste, l'arkansite et le brookite ne constituent que des variétés d'un même minéral; ils possèdent tous les deux la composition de l'acide titanique; leur forme cristalline est la même, mais la densité de l'arkansite est celle de l'anatase.

L'arkansite a été décrit pour la première fois par M. Shepard, dont les indications contradictoires n'ont pas peu contribué à dérouter les minéralogistes sur la nature de ce minéral.

M. Rammelsberg a enfin assigné à l'arkansite son véritable carac-

tère; il n'y a pas trouvé la moindre trace de niobium et de thorium que M. Shepard a cru y rencontrer, et il s'est assuré que les cristaux d'arkansite sont de l'acide titanique pur.

130. — Fréquence de l'arsenic dans les pyrites; par M. Breithaupt (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVII, p. 141).

M. Breithaupt a rencontré de notables quantités d'arsenic dans les différentes pyrites qui se trouvent dans la nature avec le spath pesant et le spath fluor. Il a expérimenté sur plus de 74 échantillons.

Un fait qui paraît plus qu'extraordinaire, c'est que les pyrites qui se rencontrent directement en société avec les minerais d'arsenic dans les anciennes formations de galène et de blende, que ces pyrites sont, d'après l'auteur, *exemptes* d'arsenic.

Le doute est permis en présence du procédé à l'aide duquel M. Breithaupt a constaté la présence de l'arsenic. On introduit un fragment de pyrite dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, et on chauffe à la lampe à alcool; il se sublime d'abord du soufre, puis du sulfure d'arsenic, qui se dépose un peu plus bas.

Ce procédé peut être applicable quand la substance renferme environ 1 pour 100 d'arsenic, comme les 74 échantillons de pyrite examinés; mais un résultat négatif qu'il accuse ne prouve aucunement l'absence de ce corps.

131. — Sur un nouveau gisement du tellure; par M. Jackson (*Archiv der Pharmacie*, t. CVIII, p. 39).

M. Jackson a trouvé dans des échantillons d'or natif, du tellure en lamelles en proportions assez considérables.

L'or natif qui a été examiné est originaire de Whitehall, aux environs de Fredericksburg (Virginie).

132. — Analyse d'un fahlerz mercurifère; par M. Weidenbusch (*Annalen der Physik und Chemie*, t. XXVI, p. 86).

Ce minéral a été recueilli à Schwatz, dans le Tyrol. Il se présente en masse compacte, renfermant de la pyrite cuivreuse, du quartz et un peu de cuivre gris; cependant on peut aisément éloigner ces substances, grâce à leur dureté, qui est plus grande que

celle du fahlerz. Ce dernier est noir, sa raie est de la même couleur ; il se pulvérise aisément, et il possède une densité de 5,107.

Au chalumeau il se fond en laissant volatiliser de l'antimoine et un peu d'arsenic. Chauffé dans un tube, il laisse dégager du mercure, qui augmente encore quand on ajoute du carbonate de soude au résidu.

Ce fahlerz compacte était entremêlé de quelques rares cristaux d'un fahlerz que M. Weidenbusch n'a pas examiné. Quant au minerai mercurifère, l'auteur lui a trouvé la composition ci-après :

Cuivre	34,57
Mercure	15,57
Fer	2,24
Zinc	1,34
Antimoine	21,35
Soufre	22,96
Résidu insoluble	0,80

Ce minerai est donc beaucoup plus riche que les deux fahlerz mercurifères du Val di Castello et de la Hongrie ; dans le premier M. Kersten avait trouvé 2,70 pour 100 de mercure.

Scheidthauer et Klaproth en avaient trouvé 6,25 pour 100 dans celui de Hongrie.

133. — Analyse de la sole saline de Wittikind, près de Halle ; par M. ERDMANN. — **Même sujet ;** par M. STEINBERG (*Journal für prakt. Chemie,* t. XLVI, p. 313).

La première analyse qui a été publiée au sujet de cette sole est due à M. Steinberg, d'après lequel 500 grammes renferment :

Chlorure de sodium	16,92
» magnésium	0,23
» calcium	0,15
Sulfate de chaux	0,39

L'analyse ci-après a été exécutée, sous la direction de M. Erdmann, par MM. Arnold, Jannasch, Theunert et Witte.

La sole qui a été soumise à l'analyse était puisée depuis environ un an, mais conservée dans des bouteilles cachetées ; elle était limpide et avait fourni un dépôt brun de sesquioxyde de fer. La densité

était de 1,025 à 15° C. Elle rougissait très-faiblement le tournesol.

100 parties renfermaient en substances fixes :

Carbonate de chaux................	0,010
Sulfate de »	0,100
Chlorure de calcium...............	0,039
» magnésium.............	0,074
Bromure de »	0,0006
Chlorure de sodium................	3,545

Il est à remarquer que le brome a été dosé par différence.

134. — Sur un borate naturel; par M. Ulex (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 49).

On trouve, dans les couches de salpêtre du Pérou méridional, des masses tuberculeuses que les indigènes appellent « tiza. » Leurs dimensions varient depuis celle d'une noisette jusqu'à celle d'une pomme de terre de grosseur moyenne. Ils ressemblent à l'aluminite de Halle ; mais quand on les brise, on remarque des fibres cristallines blanches, tendres, soyeuses et très-hygroscopiques.

Ces masses renferment parfois des fragments d'andesite et des débris de roches quartzeuses et alumineuses. Mais une matière qui s'y trouve constamment, c'est la brognartine qui s'y rencontre en gros prismes rhomboïdaux.

Vues au microscope, les fibres cristallines offrent l'aspect d'un prisme à six faces, paraissant dériver d'un prisme rhomboïdal. La densité de ces fibres est de 1,8. Chauffées au chalumeau, elles se gonflent beaucoup, se fondent ensuite et fournissent une perle limpide.

L'analyse a conduit aux résultats que voici :

Eau................................	26,0
Chaux.............................	15,7
Soude.............................	8,8
Acide borique....................	49,5

M. Ulex déduit de là la formule

$$2BoO^3+NaO+3BoO^3,2CaO+10HO.$$

L'auteur rapproche ce minéral de celui que M. Hayes a décrit sommairement sous le nom d'*hydroborocalcite*, et qu'il a trouvé dans les plaines d'Iquique (Pérou), associé à l'alun de magnésie, qu'on appelle aussi pickingérite. D'après M. Hayes, le minéral d'Iquique cristallise en prismes rhomboïdaux obliques.

135. — Sur les alcalis et l'acide phosphorique contenus dans les pierres calcaires du Wurtemberg; par M. SCHRAMM. — **Même sujet**; par M. FAIST (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 440 et 446).

Dans les analyses de roches, on néglige assez fréquemment de rechercher les alcalis. On commence par accorder quelque attention à la présence de ces matières depuis le beau travail que M. Kuhlmann a publié sur ce sujet, et dont nous avons rendu compte dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 140.

M. Schramm et M. Faist ont cherché, chacun de son côté, à déterminer les alcalis contenus dans les différents calcaires du Wurtemberg; en même temps ils se sont occupés de l'acide phosphorique de ces roches. Le précieux réactif que MM. Svanberg et Struve ont fait connaître (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 162) rendait cette détermination facile.

M. Schramm a dosé les alcalis de la manière suivante : Après avoir éliminé le fer, la chaux, etc., il ajouta du bichlorure de platine et sépara, de cette manière, la potasse de la soude. Pour doser l'acide phosphorique, on fit dissoudre le calcaire dans l'acide chlorhydrique et on précipita la dissolution par l'ammoniaque; l'oxyde de fer, ainsi déplacé, ayant été repris par l'acide chlorhydrique, on ajouta de l'acétate de soude et de l'acide acétique; il en résulta un précipité de phosphate ferrique ($3PhO^5 + 2Fe^2O^3$) qui servit à calculer l'acide phosphorique.

Les résultats de M. Faist s'accordent avec ceux de M. Schramm; cependant, le premier a suivi une marche plus rationnelle et qui l'exposait moins aux erreurs que l'on peut commettre quand en emploie le chlorure de platine. (Voy. plus bas le Mémoire de M. Bischoff.)

M. Faist réduisit d'abord son calcaire en chaux caustique, il en prit 40 ou 50 grammes qu'il épuisa par l'eau. La dissolution évaporée fut traitée par l'acide carbonique, puis évaporée complétement au bain-marie; le résidu repris par l'eau fut réduit à siccité et le

produit ayant été calciné on en détermina le poids; c'était un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude contenant parfois des traces de chlore.

Quand les pierres calcaires devenaient hydrauliques par la calcination, on les triturait avec de l'eau saturée d'acide carbonique; par ce moyen on les empêchait de durcir.

M. Faist s'est borné à constater la présence de l'acide phosphorique; M. Schramm a constaté cet acide et l'a dosé. Les deux travaux semblent faits avec soin; seulement il est fâcheux que les auteurs n'aient pas encore connu le Mémoire de M. H. Rose, sur le dosage de l'acide phosphorique (voy. p. 139) et celui de M. Bischoff sur le dosage des alcalis contenus dans les roches et dans les cendres. (voy. ci-après.)

Voici les résultats obtenus par M. Schramm :

	Dolomie inférieure.	Dolomie supérieure	Calcaire d'Engenhausen.	Calcaire de Aach.	Calcaire conchylien moyen.	Calcaire conchylien moyen.	Calcaire conchylien poreux.
Carbonate de potasse..........	0,3043	0,2531	0,2303	0,1860	0,154	0,1332	0,2045
Carbonate de soude...........	0,6208	0,5548	0,5200	0,4118	0,259	0,2392	0,3364
Chlorure de potassium.........	0,0382	0,0216	0,0177	0,0165	0,023	0,0218	0,0259
Chlorure de sodium............	0,0627	0,0520	0,0419	0,0374	0,041	0,0406	0,0387
Acide phosphorique............	0,1763	0,0637	»	»	»	»	»

	Calcaire à eucrinites.	Calcaire en couches minces.	Calcaire reposant sur l'argile.	Calcaire dolomitique supér.	Calcaire conchylien supérieur.	Calcaire conchylien supérieur.
Carbonate de potasse......	0,2300	0,2280	0,1458	0,2088	0,1840	0,1641
» de soude.......	0,2190	0,1892	0,3595	0,4172	0,2423	0,2884
Chlorure de potassium.....	0,0264	trace	trace	trace	trace	trace
» de sodium.......	0,0246					

II. Trias.

	Marne argileuse verte.	Marne bleue.	Marne triasique rouge.	Leberkies du Bopser.	Dolomie triasique.
Carbonate de potasse....	0,1233	0,1680	0,1453	0,2589	0,1594
» de soude.....	0,1794	0,2495	0,2218	0,4299	0,2457
Chlorure de potassium...	trace	trace	0,0092	trace	trace
» de sodium.....			0,0146		

III. Jura noir.

	Calcaires bleux.	Calcaire de Stuttgard.	Calcaire jurassique inférieur.	Marne numismatique.	Schiste posidonique.	Marne jurassique. — Marne basique supér.
Carbonate de potasse.....	0,1856	0,1853	0,1582	0,0804	0,0616	0,1763
» de soude.......	0,1416	0,1886	0,3502	0,1247	0,0533	0,2291
Chlorure de potassium.....	0,0301	0,0238	0,0095	trace	trace	trace
» de sodium........	0,0366	0,0250	0,0277			

IV. Jura brun.

	Jura brun inférieur.	Robith ferrugineux.
Carbonate de potasse	0,1991	0,2039
» de soude	0,2784	0,2299
Chlorures métalliques	trace	trace

V. Calcaire d'eau douce. VI. Calcaire en formation permanente.

	De Blaubeuren.	D'Obenhausen.	De Honau.	De Constatt.
Carbonate de potasse	0,0672	0,06318	0,1225	0,0361
» de soude	8,0344	0,01510	0,1736	0,2722

VII. Jura blanc.

	Jura blanc, inférieur.	Jura blanc, moyen.	Jura blanc, supérieur.	Jura rougeâtre, supérieur.	Jura jaune, supérieur.	Calcaire à coraux.	Jura blanc, supérieur.
Carbonate de potasse	0,1881	0,1875	0,1116	0,0762	0,11204	0,10397	0,1069
Carbonate de soude	0.2209	0,2566	0,1333	0,0841	0,00513	0,03529	0,0347

Ces calcaires étaient tous exempts d'acide sulfurique ; les alcalis s'y trouvaient à peu près dans le rapport de 1 équivalent de potasse pour 2 équivalents de soude.

M. Faist n'a déterminé que la somme des alcalis sans chercher à séparer ces derniers.

Voici ses résultats :

	Alcalis carbonatés en centièmes.
Calcaire conchylien mercureux de Zoffenhausen	2,930 à 2,770
Calcaire de Freudenstadt	0,315
Marne rouge (Leberkies) près de Stuttgard.	0,070
» dure de même origine	0,070
» dure avec un spath pesant en cristaux, même origine	0,096
» Marne bleue (Leberkies), même origine	0,120
Calcaire liasique, sableux de Vaihingen	0,190
» » de Rohr, près Vaihingen.	1,920
» » de Metzingen	0,930
Marne » de Kirchheim	0,840
Schiste » de Zell	0,130 à 0,190
Chaux hydraulique de Leube à Ulm	0,790
» » de Blaubeuren	0,740
» » de Hall	0,560

Calcaire argileux, bleu, d'Angleterre.......	0,85
Chaux hydraulique de Hambourg.........	0,13 à 0,46
Roman cement d'Angleterre.............	0,30 à 0,45
Portland » »	0,73 à 0,74

136. — Analyse du calcaire grossier; par M. J. Nicklès (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXXVI, p. 447).

Ce calcaire est exploité dans les carrières de Montrouge et de Vaugirard ; c'est la pierre à bâtir ordinaire qui sert aux constructions de Paris. Il est presque entièrement formé de carbonate de chaux et ne renferme qu'environ 10 pour 100 de matières étrangères.

Il cède à l'eau bouillante des traces d'alcali, un peu de chaux et de matière organique.

100 grammes de calcaire séché à l'air renferment :

Acide carbonique..................	38,79
Chaux..........................	49,43
Magnésie........................	0,02
Protoxyde de fer..................	0,91
Sable	9,89
Acide phosphorique, Alumine, Alcalis, Matières organiques, Perte	0,96

Ce calcaire contient encore de légères traces d'acide sulfurique, mais il est entièrement exempt de chlore.

Le fer s'y trouve à l'état de protoxyde, uni sans doute à l'acide carbonique.

137. — Analyse d'un tuf calcaire; par M. Birner (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 91).

On trouve aux environs de Reinfeld, près de Schievelbein (Poméranie), à une faible profondeur, une couche très-considérable d'un tuf calcaire blanc dont les pores sont remplis d'une poudre noire formée d'écailles microscopiques.

Cette poudre noire consiste presque exclusivement en hydrate de protoxyde de manganèse exempt de fer.

Le tuf séché à 100° a donné à l'analyse les résultats ci-après.

	1.		2.
Acide carbonique.....	34,966		78,875
Chaux..............	44,170		
Magnésie............	0,243	Carbonate de magnésie.	0,504
Oxyde de manganèse..	18,47		18,471
Eau, traces d'oxyde de fer, silice.........	2,15		2,15

Les résultats n° 1 ont été obtenus par l'auteur; ceux n° 2 l'ont été par M. Harnitz.

L'auteur ajoute que, loin de ce gisement de tuf, on en trouve un autre qui ne renferme que des traces de manganèse, mais qui est riche en oxyde de fer.

138. — Note sur l'origine de la dolomie; par M. Alphonse Favre (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 364).

« Ayant fait l'année dernière, dit l'auteur, un voyage dans les Alpes du Tyrol avec M. le professeur Studer, j'ai été frappé de l'aspect des masses dolomitiques qui forment des traits remarquables de la configuration de ce pays. Leur étude m'a conduit à penser qu'on pouvait se rendre compte de l'origine de ces dolomies en s'aidant de l'expérience suivante de M. Marignac, qui consiste à placer dans un tube de verre fermé du carbonate de chaux et une dissolution de chlorure de magnésium. Après avoir chauffé six heures à 200°, il a obtenu non-seulement une dolomie, mais un carbonate double de chaux et de magnésie. Il en résulte donc que, pour faire une dolomie, il faut : 1° du calcaire : 2° du sulfate de magnésie ou du chlorure de magnésium ; 3° une température de 200° centigrades; 4° une pression de 15 atmosphères. Je crois que ces circonstances ont dû se rencontrer dans les localités où se trouvent aujourd'hui les chaînes dolomitiques du Tyrol. »

139. — Analyse de la konite; par M. Hirzel (*Archiv der Pharmacie*, t. CIX, p. 154).

M. John a déjà analysé ce minéral, que l'on rencontre à Frankenhayn, sur le versant oriental du mont Meissner. Les résultats obtenus par M. John diffèrent un peu de ceux que M. Hirzel vient de faire connaître.

D'après ce dernier, la konite serait composée de :

Carbonate de chaux............	27,53	27,43
» magnésie.........	67,97	67,41
» protoxyde de fer....	5,05	4,41

Il traduit ces résultats par la formule

$$CO^2,CaO+3\begin{pmatrix}CO^2,MgO\\ \frac{1}{18}\ FeO\end{pmatrix}.$$

140. — Sur le calcite de Sangerhausen ; par M. MARCHAND (*Journal für prakt. Chemie,* t. XLVI, p. 95).

M. Freiesleben a découvert dans le terrain argileux près de Sangerhausen, des pseudomorphoses de gay-lussite, qui n'étaient formées, d'après M. Kersten, que de carbonate de chaux presque pur. D'après M. Haidinger, ces cristaux se trouvent aussi à Neusohl, dans une carrière près de Hermanecz, où il les a rencontrés implantés dans le crâne de l'*ursus spelæus,* qu'on avait déterré dans cette carrière.

Les cristaux de Sangerhausen constituent des hémitropies striées de 1 $\frac{1}{2}$ pouce de long ; ils possèdent une couleur jaunâtre, un éclat légèrement gras.

Ils renferment un noyau opaque, formé d'une agglomération de noyaux de spath.

L'analyse de ces hémitropies a donné des nombres qui ne diffèrent pas de ceux obtenus par M. Kersten.

Carbonate de chaux................	94,37
Alumine et oxyde de fer.............	1,15
Sulfate de chaux....................	2,02
Eau.............................	1,34
Résidu..........................	1,10

L'argile dans laquelle ces cristaux se trouvent est un silicate d'alumine hydraté, contenant environ 1 pour 100 de carbonate de chaux et des traces de sulfate de chaux.

141. — Formation du sulfate double de magnésie et de potasse dans les eaux mères de la saline de Kissinger; par M. Gorup-Besanez (*Archiv der Pharmacie*, t. CVIII, p. 36).

On se rappelle que M. Balard a observé dans les eaux mères des marais salants la formation du sulfate double de magnésie et de potasse, et qu'il a fondé une industrie sur la production de ce sel.

Ce même sulfate se produit en abondance pendant l'évaporation spontanée des eaux mères que l'on obtient dans la saline de Kissinger.

D'après M. Gorup Besanez, il s'en forme des quantités considérables.

142.—Analyse de la magnésite; par M. Brunner (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 96).

Ce minéral est originaire de Grèce. M. Brunner y a trouvé

Magnésie	51,026
Acide carbonique	49,492
Alumine	trace
Sesquioxyde de fer	trace

Le minéral était exempt d'eau.

43. — Sur le fer météorique de Zacatecas; par M. Bergemann (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVIII, p. 407).

On a beaucoup parlé de ce météorite, mais on ne l'a jamais soumis à l'analyse. M. Bergemann a entrepris cette opération.

D'après une moyenne de 3 déterminations, cette masse météorique possède une densité de 7,489 à 9° C.

100 parties renferment :

Fer	85,09
Nickel	9,89
Cobalt	0,66
Cuivre	0,03
Magnésium	0,18
Charbon	0,16
» avec un peu de fer	0,33
Phosphure de fer et de nickel	1,65
Fer chromé	1,48

Soufre	0,84
Manganèse	traces

On voit que ce météorite renferme, sensiblement, 9 équivalents de fer pour 1 équivalent de nickel. C'est le rapport que M. Rammelsberg a déjà reconnu entre le fer et le nickel de l'aérolithe de Kleinwenden (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 183).

144. — Sur deux aérolithes et une masse de fer météorique découverts récemment dans l'Inde occidentale; par M. Giraud (*L'Institut*, n° 822, p. 319).

Ces deux aérolithes renferment :

	I.	II.
Silicates terreux	58,30	19,50
Soufre	2,50	0,00
Nickel	6,76	4,24
Fer	22,18	69,16

N° I est un aérolithe tombé le 15 février 1848 dans un champ au sud de Néglour, village du collectorat du Dharwar. Cette masse météorique pesait 2 kilogrammes; sa densité était de 3,512.

N° II a été déterré à Singhur dans le Daccon; elle pèse environ 15,5 kilogrammes. Sa densité varie entre 4,72 et 4,90.

M. Giraud parle encore de quelques aérolithes tombés dans le Myhee-Caunta au nord-est de la ville d'Ahme-Dabad. Densité 3,36. L'auteur n'en a pas fait l'analyse.

145. — Analyse du fer météorique d'Arva; par M. Patera (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 183).

Ce fer météorique possédait une densité de 7,814. Voici les résultats analytiques obtenus avec cette substance.

	I.			II.	
Fer	89,42	93,13	94,12	90,470	91,361
Nickel	8,91	5,94	5,43	7,321	7,323
Cobalt	»	»	»	1,404	0,938
Charbon	»	»	»		
Silice / Résidu	1,41	»	»		
Soufre	»	»	»	trace	trace

Les nombres inscrits sous le n° I ont été obtenus par M. Patera. Ceux du n° II ont été trouvés par M. Lœwe.

146. — Sur un arséniate de zinc hydraté natif; par M. Koettig. — **Même sujet;** par M. Naumann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVIII, p. 182 et 256).

On a trouvé ce minéral dans un gisement de cobalt gris, situé dans la mine de cobalt, Daniel près de Schneeberg. Il résulte probablement d'un échange réciproque des différents éléments en présence, car non loin de ce gisement on trouve du grünstein imprégné de blende.

Cet arséniate recouvre le schiste alumineux; il se présente en couche parfois cramoisie, colorée par l'arséniate de cobalt, cette couche est cristalline; sa raie est rougeâtre et il possède un clivage distinct dans une direction. Il est peu transparent; sa dureté est sensiblement celle du spath d'Islande, sa densité est de 3,1.

D'après M. Naumann ce minéral cristallise dans le système du prisme oblique, symétrique.

Chauffé dans un tube, ce minéral abandonne de l'eau et se colore en bleu de smalt.

D'après M. Kœttig il renferme en 100 parties :

Acide arsénique	37,17
Oxyde de zinc	30,52
Protoxyde de cobalt	6,91
» nickel	2,00
Eau	23,40
Chaux	traces

D'après cela il lui attribue la formule

$$AsO^5,3(ZnO,CoO,NiO)+8HO.$$

Nous ferons observer que l'acide arsénique a été dosé par différence.

147. — Analyse d'un minerai de zinc; par M. Riegel (*Archiv der Pharmacie*, t. CVIII, p. 29).

Ce minerai a été trouvé à Wiesloch où il se rencontre assez abondamment. Il était amorphe, friable, cassant et d'une texture lamel-

leuse. Sa couleur était jaune sale; sa raie jaunâtre. Il possédait une densité de 3,8.

Chauffé dans un tube il perd un peu d'eau.

100 parties renferment :

Acide carbonique	7,00
Oxyde de zinc	80,25
Sesquioxyde de fer	1,04
Chaux	2,10
Silice	7,65
Eau et perte	1,96

148. — Analyse du plomb phosphaté; par M. SANDBERGER (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 462).

On rencontre ce minéral dans les gisements de galène qui se trouvent dans la Grauwacke, près de Kransberg; il y est accompagné de quartz, d'oxyde de manganèse; tantôt il se trouve en couche, tantôt il est cristallisé et possède une couleur verte. Sa densité est de 7,1.

L'auteur lui attribue la formule

$$3(PhO^5,3\,PbO)+PbCl$$

d'après la composition trouvée que voici :

Phosphate de plomb	89,425
Chlorure de plomb	10,236

Dans un autre échantillon de plomb phosphaté, M. Sandberger a trouvé :

Acide phosphorique	15,96 pour 100
Plomb	77,96
Chlore	2,79

149. — Sur le spath de bismuth de la Caroline du Sud; par M. RAMMELSBERG (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVI, p. 564).

Ce carbonate se rencontre en quantités notables dans les mines d'or du Chesterfield County (Caroline du Sud) où l'or se trouve dans des gisements de quartz, en société du fer oxydé hydraté.

Ce minéral se présente en masse poreuse pénétrée d'une argile ferrugineuse. Il est blanc sur sa cassure et possède un éclat vitré. Il est mou.

Dépouillé, autant que possible, de l'argile, il possède une densité de 7,670. Son aspect est à peu près celui de la calamine.

Chauffé, il décrépite, en perdant de l'eau, brunit et se met en fusion avec le verre dans lequel on opère. Chauffé au chalumeau, sur le charbon, il se réduit facilement en bismuth métallique. Avec le sel de phosphore il se dissout et constitue une perle jaune foncé à chaud, incolore à froid et dans laquelle on aperçoit des flocons de silice.

L'acide nitrique le dissout avec effervescence en laissant un résidu d'argile ferrugineux ; l'eau trouble cette dissolution.

La formule

$$3(CO^2,Bi^2O^3+HO)HO,Bi^2O^3$$

que M. Rammelsberg attribue à ce carbonate a été déduite des résultats analytiques qui sont les suivants :

Oxyde de bismuth	82,63
Sesquioxyde de fer	0,52
Alumine	0,16
Chaux	0,28
Magnésie	0,07
Résidu insoluble dans l'acide nitrique	6,98
Acide carbonique	6,02
Eau	3,16

Le résidu insoluble était composé de :

Silice	2,97
Sesquioxyde de fer	2,03
Alumine	1,53
Magnésie	0,45

M. Rammelsberg pense que ce minéral se rencontre probablement aussi en Europe où on le confond sous le nom d'*ocre* de bismuth.

150. — Sur une masse de cuivre natif, provenant des rives du lac Supérieur, aux États-Unis d'Amérique; par M. CORDIER. — **Même sujet**; par M. ÉLIE DE BEAUMONT (*Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. XXVIII, p. 161 et 162).

Voici comment M. Cordier s'exprime :

« On a découvert, il y a déjà quelque temps, des gîtes de cuivre

natif d'une grande étendue, sur les rives méridionales du lac Supérieur, aux États-Unis d'Amérique. Plus de cent vingt compagnies s'occupent en ce moment de l'exploitation de ces gîtes, qui sont extrêmement remarquables à tous égards. Le cuivre y est constamment à l'état natif et sans aucun mélange de ses minéralisateurs, qui, dans d'autres contrées, rendent l'extraction si longue et si dispendieuse. Le métal est disséminé en parties de tout volume et de formes irrégulières au milieu d'un vaste terrain de porphyre pyroxénique, qui est passé à l'état de wacke brune, souvent amygdalaire, et qui ressemble tout à fait aux roches pyrogènes des environs d'Oberstein, dans le Palatinat. Les parties métalliques sont tantôt comme pétries avec la roche, tantôt elles occupent des veines irrégulières, formées de carbonate de chaux blanc et spathique, de datholite blanche, compacte ou grenue, et d'épidot vert compacte.

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie une masse de ces minerais pesant plus de 50 kilogrammes, et qui contient très-peu de gangue. Elle faisait, ainsi qu'une autre masse d'un poids plus que décuple, partie d'un chargement de plusieurs milliers de kilogrammes, qui est arrivé il y a peu de temps au Havre, en consignation chez MM. Green et compagnie, banquiers au Havre et à Paris. Ces messieurs ont bien voulu me remettre ce magnifique échantillon, pour l'offrir en leur nom à l'administration du Muséum d'histoire naturelle. Ils y ont joint plusieurs petits échantillons qui complètent la connaissance des gîtes immenses dont il s'agit. Le cuivre est d'une ténacité et d'une pureté extraordinaires ; il contient à peine quelques $\frac{10}{1000}$ de soufre et d'argent.

« Il y a cependant une exception à mentionner, qui est aussi importante que singulière ; à l'une des extrémités de la région cuivreuse, là où le cuivre se montre un peu moins abondant, il est remplacé par de l'argent natif, disséminé soit dans la roche, soit même dans le cuivre, en parties extrêmement déliées, ordinairement peu distinctes, mais qui atteignent quelquefois la grosseur de 1 centimètre. L'association des deux métaux à l'état natif est un fait entièrement nouveau.

« D'après les renseignements qui m'ont été communiqués par M. Levret, professeur de la marine, au Havre, et surtout par MM. Green et compagnie, dont je ne saurais trop louer la complaisance et le zèle éclairé pour la science, on obtient par la fusion de ces derniers minerais, un cuivre qui peut tenir jusqu'à $\frac{1}{20}$ d'ar-

gent. J'ai vu chez MM. Green un lingot qui venait d'être essayé, et dans lequel l'argent s'est trouvé exister dans la proportion de plus de $\frac{1}{30}$.

« Si, comme cela paraît probable, ces découvertes conduisent à de grands résultats, les États-Unis d'Amérique, qui possédaient déjà de riches mines de fer et d'anthracite dans l'ancien territoire de l'Union, et qui vont profiter de l'exploitation des gîtes plombifères du haut Mississipi, et surtout de celle des gîtes aurifères presque fabuleux de la Californie, les États-Unis, dis-je, se trouveront à la tête des nations que la nature a le plus favorisées dans la répartition des richesses souterraines. »

M. Élie de Beaumont fait remarquer que les détails intéressants dont M. Cordier vient d'entretenir l'Académie, s'accordent avec ceux qui étaient contenus dans une lettre de M. le docteur Charles T. Jackson, de Boston, communiquée à l'Académie dans sa séance du 3 mars 1845, et insérée par extrait dans le *Compte rendu*, t. XX, p. 593. M. le docteur Jackson annonçait, dans cette lettre, qu'à Kewena-Point, sur le rivage méridional du lac Supérieur, le cuivre, généralement à l'état métallique, remplit toutes les cavités d'un trapp amygdaloïde. Il ajoutait que « le cuivre se trouve à la fois à l'état de cuivre métallique pur et à l'état d'alliage d'argent et de cuivre, renfermant des spicules et des grains d'argent pur enveloppés dans sa masse... » M. le docteur Jackson signalait encore dans cette lettre plusieurs autres circonstances qui distinguent le district métallifère du lac Supérieur de la plupart des districts métallifères exploités jusqu'à présent, et qu'il est important pour la science de voir confirmées de plus en plus, telles, par exemple, que la présence de grands filons cuprifères à gangues de datholite, de prehnite, etc.

151. — Sur l'atakamite; par M. Ulex (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 361).

Parmi les minerais de cuivre importés à Hambourg, directement de Valparaiso, se trouve l'atakamite déjà analysé par Klaproth, Proust et J. Davy.

Ce minéral se présente tantôt en beaux petits cristaux tapissant des géodes de quartz, tantôt il recouvre de la pyrite cuivreuse, tantôt les prismes sont insérés dans du rotheisenstein.

Il se dissout facilement dans les acides et dans l'ammoniaque.

Avec l'acide chlorhydrique il donne lieu à un dégagement de chlore; avec l'acide sulfurique il abandonne de l'acide chlorhydrique.

Chauffé dans un courant d'hydrogène il se réduit partiellement en cuivre métallique, et en même temps il se volatilise du chlorure de cuivre.

Une moyenne de plusieurs analyses a donné les résultats qui suivent :

Oxyde de cuivre	56,23
Cuivre	14,56
Chlore	16,12
Eau	11,99
Silice	1,10

Ces résultats confirment la formule qu'on a déduite des analyses des chimistes que nous avons mentionnés; cette formule est la suivante :

$$ClCu + 3(HO, CuO).$$

152. — Étude comparative des sables aurifères de la Californie, de la Nouvelle-Grenade et de l'Oural; par M. DUFRÉNOY (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 193).

M. Dufrénoy a fait l'examen d'une collection du gisement de l'or en Californie; cette collection se composait :

1° De deux échantillons de terre aurifère, recueillis à la surface du sol, sur deux points de la vallée du Sacramento;

2° De sable aurifère résultant d'un lavage assez avancé des terres précédentes, et dans lequel on observe distinctement des paillettes d'or;

3° De galets de quartz et de fragments de roches recueillis dans l'alluvion qui constitue cette vallée :

4° De deux pépites d'or;

5° Enfin, de paillettes d'or provenant de trois points différents du Sacramento; les paillettes d'or de la Californie sont beaucoup plus larges que celles qui proviennent des lavages de l'Oural et des lavages du Brésil. Elles en diffèrent également par leur couleur rougeâtre, qui permet de les distinguer à la première vue; leur composition, d'après l'analyse qu'en a faite M. Rivot, est

Or	90,70
Argent	8,80
Fer	0,38

« Les terres de la vallée du Sacramento sont légères ; au toucher elles sont assez douces ; toutefois la friction y fait distinguer quelques parties maigres ; leur couleur est d'un brun clair ; le microscope apprend qu'elles sont presque entièrement siliceuses ; les petits fragments qui les composent sont anguleux et transparents ; ils s'agglomèrent assez facilement sous forme de grumeaux, et simulent, par leur couleur et leur transparence, une masse saline ; à l'œil nu on n'y aperçoit que peu de grains distincts.

« La pépite d'or remise à l'école des Mines pèse 47^{gr},9414, sa couleur est un peu rougeâtre, sa composition est du reste très-analogue à celle de l'or en paillettes. Cette pépite adhère à du quartz blanc laiteux, dont la surface est usée à la manière des galets ; elle a donc été soumise à un long frottement ; toutefois elle a conservé sa forme générale, qui est celle d'une veine épaisse, plate et irrégulière.

« La forme de cette pépite et la présence du quartz nous révèlent que, dans ses gîtes primitifs, l'or forme des veinules à gangue quartzeuse.

« Les fragments schisteux qui existent dans l'alluvion de la vallée du Sacramento nous font penser que les montagnes qui renferment les veines aurifères, sont plutôt du schiste micacé que du granit proprement dit ; cette conclusion ressort également de l'examen des sables aurifères lavés. »

Nature des sables aurifères de la Californie.

« La teinte générale de ces sables est noire ; on s'aperçoit à la première vue que le fer oxydulé y domine, et que c'est ce minéral qui leur imprime sa couleur. J'ai en conséquence commencé par séparer le fer oxydulé au moyen du barreau aimanté ; 3 grammes m'ont donné 1^{gr},79 de fer oxydulé ou 59,82 pour 100. Malgré la séparation de cette forte proportion de fer oxydulé, les sables avaient conservé encore leur couleur noire ; ils étaient fortement enrichis en or, et l'on y remarquait des paillettes plus nombreuses.

« Examinés au microscope, les sables restant après la séparation du fer oxydulé contenaient quelques cristaux octaèdres, les uns à faces miroitantes et peu altérées, les autres arrondis mais encore brillants ; ces cristaux, d'après la forme et la couleur de leur poussière, paraissent appartenir au fer oxydulé titanifère ; ils sont mélangés de cristaux aplatis que leur projection hexaèdre et leur pous-

sière rouge font considérer comme du fer oligiste; enfin, parmi les grains noirs on observe des fragments irréguliers mats, assez tendres, qui ont tous les caractères du manganèse.

« Le fer oxydulé titanifère prédomine beaucoup dans cette seconde portion des sables, le manganèse y paraît au contraire assez rare; cette espèce de fer oxydulé se distingue nettement du fer oxydulé séparé par le barreau aimanté : celui-ci, fragmentaire et terne, est rouilleux dans quelques parties.

« Mélangés au fer oxydulé titanifère, on trouve dans la seconde portion des sables de la Californie beaucoup de cristaux de zircon blanc terminés à leurs deux extrémités dont les formes sont très-nettes, ce sont : 1° des prismes carrés, surmontés de l'octaèdre à base carrée, placé sur les angles; 2° ce même prisme présentant, outre le pointement octaédrique des facettes résultant de l'intersection des arêtes communes à cet octaèdre et au prisme; 3° des prismes à huit faces formés par deux prismes carrés. Ces cristaux sont généralement assez courts; leur parfaite diaphanéité, jointe à leur absence totale de couleur les fait prendre, au premier abord, pour du quartz; mais quand on compte le nombre de leurs faces, ce qui est très-facile pour beaucoup d'entre eux, on ne peut douter qu'ils n'appartiennent à un prisme à base carrée.

« Malgré leurs faibles dimensions, la netteté de ces cristaux est telle, qu'on peut mesurer l'incidence de plusieurs des faces. M. Descloizeaux a trouvé pour un angle 147°30′, valeur qui ne diffère que de quelques minutes de celle de l'angle correspondant dans le zircon.

« Une remarque qui paraît intéressante, au moins au point de vue de la puissance de la cristallisation, c'est que les cristaux de zircon sont souvent pénétrés d'autres cristaux qui y sont entièrement renfermés, ainsi qu'on l'observe pour les aiguilles de titane dans le cristal de roche. Ces cristaux, d'un blanc laiteux ou même incolores, se dessinent parfaitement sous le microscope par la manière différente dont ils sont éclairés; quelques-uns sont d'un rouge hyacinthe.

« Le zircon blanc, si abondant dans les sables de la Californie est généralement rare : il existe avec quelque abondance dans le Zillerthal, en Tyrol.

« Les sables de la Californie contiennent encore du quartz hyalin enfumé. Ce quartz, constamment fragmentaire, se distingue à sa

cassure vitreuse et conchoïde; on y remarque, enfin, quelques fragments d'un bleu clair, qui ne peuvent appartenir qu'à du corindon. Les grains de sable lavés ont généralement 0m,00005 de long sur 0m,00001 de diamètre; ces dimensions permettent de les isoler, ou du moins de les grouper facilement sous le microscope.

« Leurs éléments peuvent être groupés dans la proportion suivante :

Fer oxydulé obtenu par le barreau aimanté	59,82
Fer oxydulé titanifère, fer oligiste avec trace de manganèse oxydé	16,32
Zircon	9,20
Quartz hyalin	13,70
Corindon	0,67
Or	0,29

« La différence qui existe dans la grosseur et la forme des grains, celle que présente la pesanteur spécifique de chacun des éléments dont se composent les sables aurifères de la Californie, doivent faire considérer ces proportions comme ne donnant qu'une approximation grossière de leur composition. Toutefois, elles correspondent assez bien à l'appréciation qu'on en fait à la simple vue, et offrent de l'intérêt par les indications qu'elles fournissent sur la nature du terrain aurifère. On remarquera, en outre, que la pesanteur spécifique des sables de la Californie est de 4,37 et que le fer oxydulé pèse 5,09. Ces nombres concordent assez bien avec la composition que l'on vient d'indiquer.

« L'état cristallin du fer oxydulé titanifère et des zircons montre que les terrains anciens, dont la destruction a produit le diluvium aurifère de la vallée du Sacramento, ne sont pas éloignés, et tout conduit à le considérer comme appartenant à la chaîne des montagnes Neigeuses. La parfaite conservation de ces cristaux, et surtout la circonstance particulière d'être terminés à leurs deux extrémités, nous fait, en outre, conjecturer que ces roches sont schisteuses. Dans les granits, en effet, les cristaux adhèrent à la roche et ne présentent qu'un sommet; dans les roches schisteuses, au contraire, les cristaux très-fréquemment couchés dans le sens de la stratification, sont complets. Tels sont les staurotides et les disthènes du Saint-Gothard, disséminés dans le schiste talqueux, les macles de Coray, en Bretagne, et surtout les petits cristaux de tourmaline,

si fréquents dans les schistes micacés du Morbihan. Il y a donc tout lieu de croire que les montagnes Neigeuses qui forment la limite ouest de la Californie sont, en grande partie, formées de schiste micacé et de schiste talqueux.

Sables de la Nouvelle-Grenade.

« Les sables de la Nouvelle-Grenade ont été recueillis dans la vallée du Rio-Dolce, située dans la province d'Antioquia; ils sont presque entièrement cristallins comme ceux de la Californie; les formes des cristaux de fer oxydulé titanifère et de zircon sont même encore mieux conservées; ces sables sont plutôt gris que noirs; aussi le barreau aimanté ne donne-t-il sur $6^{gr},70$ de sable que $2^{gr},30$ de fer oxydulé, ou 34,35 pour 100; il est resté après cette première opération un sable composé de fer oxydulé titanifère, de fer oligiste, de zircon et de quartz. Les deux premiers minéraux, quoique très-abondants, ne sont pas à beaucoup près dominants comme dans le sable précédent. Ils paraissent composés de

Fer oxydulé attirable, obtenu exactement	34,35
Fer oxydulé titanifère et fer oligiste	15,00
Zircon	20,00
Quartz	25,00
Corindon	1,00
(Roche d'un gris jaunâtre, opaque, probablement quartz, pyrites de fer et or)	4,65

« Parmi les cristaux de fer oxydulé titanifère et de fer oligiste, un certain nombre ont conservé des formes facilement appréciables. Ils ont, en général, beaucoup d'éclat; les cristaux de zircon pour la plupart très-nets, sont fréquemment terminés à leurs deux extrémités; ils possèdent la couleur rouge orange propre à ce minéral. Ces cristaux sont plus allongés que ceux des sables de la Californie.

« Leurs formes, quoique les mêmes, en diffèrent cependant essentiellement par la différence d'extension des faces. Ce sont des prismes carrés et surmontés d'un dioctaèdre allongé et terminé par des facettes très-courtes. On les aperçoit seulement, dans la projection des cristaux, par une pointe obtuse qui les termine.

« Le quartz, presque toujours fragmentaire, est peu roulé, on y observe même quelques cristaux terminés à leurs deux extrémités.

« On peut dire en général que le sable aurifère de la Nouvelle-Grenade est moins roulé que celui de la Californie, ce qui fait présumer qu'il provient de moins loin. »

Viennent ensuite des remarques fort importantes sur les sables de l'Oural et quelques détails sur ceux du Rhin. Mais dans cette dernière partie du travail les considérations géologiques et économiques prédominent à peu près exclusivement; nous sommes forcés d'y renvoyer les lecteurs que ces résultats intéressent.

153. — Sur l'existence de l'or dans les pyrites des mines de cuivre de Chessy et de Saint-Bel (Rhône); par MM. Allain et Bartenbach (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 152, 700 et 784).

Les recherches faites sur ces pyrites ont eu pour résultat, non-seulement de constater que l'on peut en extraire facilement le cuivre et le zinc qu'elles contiennent, but principal de leur analyse, mais encore de démontrer qu'elles renferment au moins un dix-millième d'or.

Leur composition est :

Soufre,
Fer,
Zinc, 8 pour 100 environ,
Cuivre, 5 pour 100 environ,
Silice,
Arsenic,
Or 1 dix-millième au moins.

Cette découverte de l'or a naturellement amené à faire une série d'opérations, afin d'arriver à pouvoir extraire ce métal d'une manière industrielle. Déjà, quoique les expériences ne soient pas entièrement terminées, les auteurs affirment que la séparation de cette petite quantité d'or est facile, peu dispendieuse, et que le cuivre, le zinc, l'acide sulfurique obtenus, couvriront en partie les frais d'extraction dont voici le résumé :

Le soufre et l'arsenic étant enlevés par un grillage convenable et les oxydes de zinc, de cuivre formés étant dissous par l'acide sulfurique, on traite après lavage le résidu, composé de silice, de sesqui-

oxyde de fer et d'or, par de l'eau chlorée à froid. Par un contact de quelques heures, on obtient (le gaz chlore, dans ces circonstances, n'ayant pas d'action sur le fer passé à l'état de sesquioxyde) une dissolution de chlorure d'or, d'où l'on réduit le métal par l'un des procédés ordinaires.

Telles sont, en substance, les indications fournies par MM. Allain et Bartenbach.

MM. Perret, concessionnaires des mines de cuivre de Chessy et Saint-Bel, ont fait observer, au sujet de la précédente communication, que la présence de l'or avait bien été constatée dans les minerais de leur exploitation; mais que, jusqu'ici, on n'en avait pas trouvé des quantités utilisables. MM. Allain et Bartenbach ont maintenu leurs premières assertions, déclarant qu'ils avaient fait une étude approfondie des minerais en dehors de toute participation de MM. Perret, et sans avoir eu aucunement à leur en donner connaissance.

154. — Analyse de l'or de la Californie; par M. OSWALD (*Annalen der Physik und Chemie,* t. LXXVIII, p. 97).

Les échantillons qui ont été examinés se présentent en grains du poids de $0^{gr},90$ à $2^{gr},40$; ils sont mélangés d'un peu de sable ferrugineux entremêlés de particules de galène et de quelques paillettes de fer et d'étain; ces dernières proviennent sans doute des instruments qui ont servi à l'extraction.

L'or, que ces grains renferment, possède à peu près la couleur des ducats; cependant son aspect d'un mat tout particulier, est dû au sesquioxyde de fer adhérent, ainsi qu'à de l'alumine et à un limon alumineux qui disparaît en partie au contact de l'acide chlorhydrique.

La densité des grains *purs* a été trouvée égale à 17,4.

100 parties renferment:

Or	87,60
Argent	8,70
Limon	3,70

Les $3^{gr},70$ de limon étaient formés de

Sesquioxyde de fer. Alumine. Chaux.	1,70

Silice..........................	2,00
Eau et perte	

Si l'on ne considère que l'alliage, on trouve que 100 parties de ce minéral renferment

Or	90,966
Argent	9,034

ce qui correspond à un alliage de 21 $\frac{48}{100}$ de karat.

Ces résultats s'accordent avec ceux qui ont été obtenus par M. Henri (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 252). Cependant M. Oswald n'a pas trouvé de cuivre dans le minerai d'or qu'il a examiné.

155. — Observations sur la présence d'eau de combinaison dans les roches feldspathiques; par M. Delesse (*Bulletin de la Société géologique de France*, 2e série, t. VI, p. 393).

A l'occasion d'un mémoire de M. Hermann, résumé plus haut page 207, dans lequel ce minéralogiste parle d'un feldspath hydraté qu'il considère comme le premier exemple de ce genre, nous avons renvoyé au présent article, pour prouver que la question d'hydratation de certains feldspaths est depuis longtemps soulevée en France. Le mémoire que nous avons sous les yeux est un résumé des différentes recherches que M. Delesse a entreprises dans cette direction. L'auteur y réfute les objections qu'on peut faire à sa manière de voir et il démontre que l'eau d'hydratation des feldspaths n'est pas postérieure à la formation de la roche; car, 1° elle n'est pas de l'*eau hygrométrique* ou de l'eau de carrière; 2° elle ne provient pas d'une pseudomorphose; il en conclut qu'elle est *contemporaine* de la formation de la roche. Enfin, il établit qu'elle ne peut être attribuée au mélange d'un minéral hydraté, et par conséquent il admet que cette eau est de l'*eau de combinaison*.

L'orthose s'est montrée exempte d'eau; par contre, les *feldspaths du sixième système* en contiennent généralement.

M. Delesse donne les caractères distinctifs des feldspaths qui renferment de l'eau de combinaison. Le feldspath possède un éclat gras, sa cassure est cireuse, ses clivages sont moins nets, sa densité est plus considérable que celle des variétés du même feldspath dans lesquelles il n'y a pas d'eau, et elle diminue par la calcination; quand il

renferme de l'oxyde de fer, il a une couleur verdâtre qui est d'autant plus belle et d'autant plus riche qu'il y a plus d'eau de combinaison ; de plus, quand il commence à se décomposer par l'action atmosphérique, il se rubéfie et il prend une couleur rouge d'autant plus vive qu'il y a plus d'oxyde de fer, enfin sa résistance aux acides est beaucoup moins grande que dans les variétés de feldspaths anhydres, et il se laisse toujours attaquer, au moins partiellement, par l'acide chlorhydrique.

156. — Observations sur la composition chimique de l'épidot et de l'orthite ; par M. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVI, p. 89).

Cette note est purement critique ; elle s'adresse à un mémoire de M. Hermann dont nous avons rendu compte dans l'*Annuaire de chimie* de 1849, p. 212.

M. Rammelsberg conteste la présence du protoxyde de fer dans les deux épidots d'Arendal, et il pense que la formule qu'on lui a attribuée jusqu'ici doit être maintenue.

Voici, au reste, une analyse que M. Rammelsberg a exécutée avec cet épidot.

Silice	38,76
Alumine	20,36
Sesquioxyde de fer	16,35
Chaux	23,71
Magnésie	0,44
Perte	2,00

De plus il admet que l'orthite de la Norvége possède la même composition que celle de l'Oural, moins toutefois l'eau, l'yttria et la potasse qui fait défaut dans ce dernier.

157. — Analyse de l'épidot et du triphylline ; par M. Baer (*Archiv der Pharmacie*, t. CVII, p. 273).

L'épidot que M. Baer a analysé est originaire du bourg d'Oisans, dans le Dauphiné. Ce minéral était anhydre ; il ne se dissolvait pas complétement dans l'acide chlorhydrique.

Deux analyses ont donné les résultats qui suivent :

	I.	II.
Silice	37,78	37,78
Sesquioxyde de fer	16,03	15,91

Alumine	21,25	20,74
Magnésie	0,67	0,74
Chaux	23,86	23,06
Soude	0,41	0,41

M. Baer en déduit la formule

$$3(SiO^3,CaO)+2(SiO^3,Al^2O^3,Fe^2O^3).$$

Triphylline. — Ce minéral vient de Bodenmais; il se dissout complétement dans l'acide chlorhydrique, à l'exception d'un peu d'acide silicique. Il change de couleur quand on le calcine; cela tient à ce que le protoxyde de fer se transforme en peroxyde.

100 parties de ce minéral renferment :

Silice	1,78
Acide phosphorique	36,36
Protoxyde de fer	44,52
» de manganèse	5,76
Chaux	1,19
Magnésie	0,73
Soude	5,16
Lithine	5,09

L'auteur exprime ces résultats par la formule

$$3(PhO^5,LiO)+PhO^5,6(3FeO,3MnO).$$

158. — Recherches sur l'euphotide; par M. DELESSE (*Bulletin de la Société géologique de France*, 2e série, t. VI, p. 547).

L'euphotide est une variété du *gabbro* des géologues allemands et italiens. Dans les variétés de Corse et des Alpes, qu'on regarde généralement comme types, ses minéraux constituants sont essentiellement le feldspath et le diallage, mais on y trouve aussi du fer oxydulé, un peu de talc, de serpentine, et des carbonates complexes à base de fer, de chaux et de magnésie, etc.

La roche examinée par M. Delesse provient du mont Genèvre; elle avait une structure cristalline très-développée, et le feldspath ainsi que le diallage étaient très-nettement séparés l'un de l'autre. Le diallage vert, un peu grisâtre, était en cristaux allongés de plusieurs centimètres de longueur; le feldspath était blanc verdâtre,

en lamelles maclées et cristallines, qui dépassaient souvent un centimètre de longueur.

Au chalumeau, ce feldspath fond en un verre blanc bulleux. Dans le tube fermé il donne de l'eau et devient blanchâtre. Avec le borax il se dissout en formant une perle transparente; la dissolution est plus difficile avec le phosphate de soude. Avec le carbonate de soude, il se dissout partiellement.

Ce feldspath a donné en moyenne, à l'analyse, les résultats ci-après :

Silice	49,73
Alumine	29,65
Protoxyde de fer	0,85
Oxyde de manganèse	»
Chaux	11,18
Magnésie	0,56
Soude	4,04
Potasse	0,24
Eau et acide carbonique	3,75

Ce feldspath était souillé de quelques lamelles de talc, d'une matière serpentineuse verte et d'un carbonate.

Quant à la masse de la roche, ses propriétés ne diffèrent pas beaucoup de celles du feldspath qui vient d'être examiné, car ce dernier en constitue l'élément dominant. Cependant sa densité est un peu plus grande que celle du feldspath ; M. Delesse a trouvé 3,10 pour la densité de l'euphotide de Corse avec smaragdite connue sous le nom de *verde di Corsica.* Cette dernière perd 3,51 pour 100 au feu.

L'euphotide du mont Genèvre perd 5,78, ce qui tient à ce qu'elle renferme beaucoup plus de carbonate dans sa pâte que dans les cristaux de feldspath.

Cette euphotide s'est trouvée composée de :

Silice	45,00
Alumine et peroxyde de fer	26,83
Chaux	8,49
Magnésie, soude et potasse (différ.)	13,90
Eau et acide carbonique	5,78

159. — Recherches sur le porphyre quartzifère; par M. Delesse (*Bulletin de la Société géologique de France*, 2e série, t. VI, p. 629).

La famille de roches qui porte le nom de porphyre quartzifère possède des caractères minéralogiques extrêmement variés; lorsque la cristallisation de ce porphyre est très-développée, sa pâte diminue, et quand elle disparaît, il passe à une variété de granite ou de syénite; lorsqu'au contraire sa cristallisation est peu développée, la pâte prédomine, et quand il n'y a plus de cristaux visibles, il passe au pétrosilex.

Les minéraux qui constituent le porphyre quartzifère ne sont autres que les minéraux constituants de toute roche granitoïde : ce sont le quartz, l'orthose, quelquefois un feldspath du sixième système, le mica et l'amphibole : il y a aussi de la pinite. Les caractères de ces minéraux sont généralement ceux qui leur sont habituels dans le granite, et leur composition chimique est d'ailleurs la même; c'est donc la présence d'une pâte qui distingue surtout le porphyre quartzifère du granite.

M. Delesse a analysé la masse de deux échantillons de porphyre quartzifère; l'un (A) s'exploite à Montreuillon (Nièvre), et se débite en dalles qui servent à faire des trottoirs à Paris; il contient des cristaux de quartz, de l'orthose blanchâtre, un peu d'andésite rouge et du mica vert foncé, répandus dans une pâte feldspathique blanchâtre ou verdâtre.

L'autre échantillon (B) a été recueilli aux environs de Saulieu (Côte-d'Or), il a des formes angulaires dues à une cristallisation confuse, ainsi que des lamelles d'orthose rougeâtre répandues dans une pâte feldspathique brun rougeâtre dans laquelle il y a des lamelles de mica vert.

Voici, en moyenne, les résultats obtenus par M. Delesse :

	A.	B.
Silice	71,7	77,5
Alumine	15,0	12,9
Oxyde de fer	2,9	2,5
» de manganèse	»	traces
Chaux	0,4	0,4
Potasse, soude et magnésie (différ.)	8,8	5,9
Perte au feu	1,2	0,8

160. — Sur la protogine des Alpes; par M. A. Delesse (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXV, p. 114).

La protogine renferme ordinairement cinq minéraux différents qui sont : le quartz, l'orthose, l'oligoclase, un mica à base de fer et une variété de talc; puis ces substances ne sont pas développées d'une manière égale et souvent même une ou plusieurs d'entre elles viennent à disparaître; mais alors les minéraux qui restent ont conservé des caractères tellement identiques à ceux qu'ils avaient dans la roche à cinq éléments qu'il est impossible de ne pas les regarder comme formés dans les mêmes circonstances que les premiers; ils constituent donc des variétés de la première roche, à laquelle ils passent d'ailleurs insensiblement, soit par les caractères minéralogiques, soit par les caractères géologiques.

Les nombreuses variétés de la protogine des Alpes peuvent se rapporter à deux types principaux, en relation avec leur structure : les uns ont une structure granitique, les autres une structure schisteuse. Les premières présentent une cristallisation très-nette et bien développée; le quartz est abondant et hyalin; l'orthose est en cristaux translucides et éclatants; il y a beaucoup d'oligoclase, une certaine proportion de mica, mais peu de talc.

Dans les protogines schisteuses, il y a peu de quartz, de l'orthose opaque; le mica s'y présente en lamelles cristallines peu nettes; le talc est très-abondant et pénètre parfois l'oligoclase.

Les différences minéralogiques qui viennent d'être signalées dans la protogine lorsqu'on passe de la variété granitique à la variété schisteuse, correspondent à des variations assez simples dans la composition chimique ainsi qu'on le peut voir dans le tableau suivant qui contient les résultats analytiques, obtenus par M. Ringuelet, sous la direction de M. Delesse.

	I.	II.	III.
Silice	74,25	72,42	70,75
Alumine	11,58	14,53	»
Oxyde de fer	2,41		
» de manganèse	traces	traces	»
Chaux	1,08	1,03	1,08
Magnésie, potasse et soude (différ.)	10,01	»	»
Eau	0,67	»	0,71

N° I provient du sommet du Mont-Blanc.

N° II a été recueilli sur les aiguilles du fond de la mer de Glace.

L'échantillon de protogine marqué n° III provient de l'aiguille du Dru ; il diffère beaucoup des deux précédentes variétés ; il possède une structure gneissique ; sa densité est de 2,72.

On voit dans ce tableau que la teneur en silice est la plus grande dans la protogine, recueillie au sommet du Mont-Blanc et qu'elle diminue successivement aux aiguilles du fond de la mer de Glace et à l'aiguille du Dru.

M. Delesse ajoute qu'il est arrivé à des résultats à peu près semblables, en examinant la composition des granites et des syénites des Vosges.

En résumé, la protogine est une roche granitoïde bien caractérisée ; ses éléments sont le quartz, deux feldspaths, un mica à deux axes très-riche en fer et une variété de talc ; elle diffère des granites ordinaires par la composition de son mica et surtout par la présence du talc.

Voici la composition de ce mica :

Silice	41,22
Alumine	13,92
Peroxyde de fer	21,31
Protoxyde de fer	5,03
» de manganèse	1,09
Chaux	2,58
Magnésie	4,70
Potasse	6,05
Soude	1,40
Eau et perte au feu	0,90
Fluor	1,58

La densité de ce mica est de 3,127 ; il est cristallisé en prismes hexagonaux non réguliers dont les arêtes ne sont pas perpendiculaires aux bases ; c'est donc du mica à deux axes. Il possède une couleur verte plus ou moins foncée et n'a que peu d'éclat.

M. Delesse a encore fait l'analyse des autres principes immédiats de la protogine ; comme ces analyses coïncident avec toutes celles qui ont déjà été faites avec ces matières, nous les passerons sous silence.

161. — Analyse du glaucolithe; par M. Giwartowski (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 380).

Ce glaucolithe était pénétré de mica jaune; sa couleur variait du bleu clair au bleu indigo; il était transparent sur les bords. Sa dureté est celle du feldspath; sa cassure est grenue, il donne une poudre blanche virant au lilas. Densité, 2,65 à 17°.

Ce minéral a déjà été analysé par Bergmann et par Jahn : voici les résultats analytiques obtenus par ces différents minéralogistes.

	Giwartowski.	Bergmann.	Jahn.
Silice	50,494	50,583	51,00
Alumine	28,125	27,600	32,00
Chaux	11,309	10,266	4,00
Magnésie	2,678	3,733	»
Soude	3,103	2,966	»
Potasse	1,006	1,266	»
Protoxyde de manganèse	0,595	0,866 }	1,00
Protoxyde de fer	0,397	0,100 }	
Eau	1,786	0,733 }	12,00
Perte	0,407	0,887 }	

D'où l'auteur déduit la formule

$$SiO^3,Al^2O^3+SiO^3,RO.$$

Ce qui rapproche le glaucolithe du skapolithe et du labrador; l'étude de la forme cristalline décidera à laquelle de ces deux roches le glaucolithe devra être annexé.

162. — Sur la véritable composition de la chlorite; par M. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVII, p. 414).

L'une des roches silicatées les plus répandues est sans contredit la chlorite; elle a été analysée bien des fois et cependant on est loin d'être d'accord sur sa composition. Les minéralogistes qui s'en sont occupés sont assez nombreux; entre autres MM. Kobell, Bruel, Varrentrapp, Hermann, Delesse, Marignac; nos précédents Annuaires en font foi.

A côté de la chlorite il existe une autre roche qui possède la

même forme cristalline et une composition semblable. Dans son mémoire M. Rammelsberg examine et discute les analyses des différents auteurs et il arrive ainsi à représenter la chlorite et la ripidolithe par les formules suivantes :

Chlorite. . . . . $SiO^3,2R^2O^3 + 3(SiO^3,3RO) + 9HO$
Ripidolithe. . . $SiO^3,3R^2O^3 + 3(SiO^3,3RO) + 9HO$.

L'auteur croit pouvoir confondre avec la première, le pennine et le leuchtenbergite.

Les chlorites diffèrent donc des ripidolithes en ce qu'elles contiennent $\frac{1}{3}$ d'alumine de moins que ces dernières, et comme ces deux roches se ressemblent sous tous les autres rapports, l'auteur croit devoir les ranger dans un même groupe de silicates dans lequel une partie de la silice est remplacée par de l'alumine. Dans la chlorite, ce remplacement se ferait dans le rapport de 1 : 1 ; dans la ripidolithe il serait de 3 : 2.

163. — Analyse de la cimolite; par M. Khretschatitzki (*Journal für prakt. Chemie,* t. XLVI, p. 97).

La cimolite a été retirée d'Alexandrowsk dans le gouvernement d'Ekatherinoslaw. Elle renferme :

Silice.	63,53
Alumine.	23,70
Eau..	12,42

L'auteur en déduit la formule

$$3SiO^3+AlO^3+3aq.$$

Ce minéral a déjà été analysé par M. Ilimoff qui n'y a trouvé qu'un équivalent d'eau.

164. — Sur le dillnite, nouveau minéral; par M. Hutzelmann (*Annalen der Physik und Chemie,* t. LXXVIII, p. 575).

Le diaspore, décrit pour la première fois par M. Haidinger est implanté dans une roche dont la composition n'est pas toujours identique.

L'une de ces variétés de roches est d'après l'auteur, de l'agalmatolithe qu'il représente par

$$SiO^3,KO+2(3SiO^3,2Al^2O^3)+3HO.$$

Formule qui diffère complétement de celle que M. Schneider d'une part, et M. Wackenroder attribuent à cette substance (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 262).

Deux autres variétés ont donné à l'analyse, les résultats qui suivent :

	I.	II.
Acide silicique	22,40	23,53
Alumine	56,40	53,00
Chaux	trace	0,88
Magnésie	0,44	1,76
Protoxyde de fer	trace	0,00
» de manganèse	»	0,00
Potasse et soude	»	0,00
Eau	21,13	20,05

M. Haidinger propose de donner à ce minéral, le nom de Dillnite pour en rappeler le gisement qui est situé à Dilln, près de Schemnitz. Dans cette localité on le trouve associé à la diorite et au calcaire ; il est pénétré de pyrite, de diaspore et de spath fluor.

N° I est blanc opaque, d'une cassure conchoïde ; sa dureté est de 3,5 ; sa densité de 2,835. Il n'adhère pas à la langue.

N° II est blanc et opaque ; sa dureté est de 1,8 ; sa densité est de 2,574. Il adhère fortement à la langue.

165. — Composition du smectite; par M. JORDAN (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVII, p. 591).

Le smectite de Cilly, dans la basse Styrie, a été analysé par M. Jordan, qui l'a trouvé formé de :

Silice	51,21
Alumine	12,25
Sesquioxyde de fer	2,07
Magnésie	4,89
Chaux	2,13
Eau	27,89

d'où il déduit la formule

$$\left.\begin{matrix} Al^2O^3 \\ Fe^2O^3 \end{matrix}\right\} 3SiO^3 + \left.\begin{matrix} MgO \\ CaO \end{matrix}\right\} SiO^2 + 12HO.$$

Ce minéral se trouve encore à Zeug dans la Croatie.

166. — Sur le scolopsite, nouveau minéral; par M. KOBELL (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 484).

Ce minéral, que M. Kobell croit nouveau, offre les plus grandes analogies avec quelques-uns des silicates analysés dans le temps par M. Whitney (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 167); les résultats analytiques que nous transcrivons plus bas, d'après M. Kobell, en sont la preuve.

Silice	41,13
Alumine	15,42
Sesquioxyde de fer avec un peu de protoxyde	2,49
Protoxyde de manganèse	0,86
Chaux	15,48
Magnésie	2,23
Sodium	10,06
Potasse	1,30
Acide sulfurique	4,09
Sodalithe (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 167)	7,78

L'auteur donne à ce minéral le nom de *scolopsite*, pour en rappeler la cassure esquilleuse.

Le scolopsite a été trouvé près du Kaiserstuhl, sur les bords du Rhin (grand-duché de Bade). Sa couleur est d'un gris enfumé; sa dureté est sensiblement celle de l'apatite; il possède une densité de 2,53.

Au chalumeau, il se comporte à peu près comme le vésuvian; il se dissout lentement dans le borax et le sel de phosphore, en donnant une perle incolore.

L'acide chlorhydrique l'attaque aisément avant comme après la calcination. Sa dissolution réagit fortement sur les sels de baryte. La dissolution nitrique accuse la présence du chlore.

167. — Analyse du palagonite; par M. SANDBERGER (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 463).

Ce minéral possède une grande ressemblance avec le palagonite d'Islande. Sa couleur est d'un jaune plus ou moins foncé. Il donne une poudre d'un jaune d'ocre. Densité 2,409. Sa dureté est située

entre celle de l'apatite et du spath fluor. Au chalumeau, il fond facilement et donne une perle magnétique.

L'acide chlorhydrique l'attaque facilement et en déplace l'acide silicique. Soumis à la calcination, ce minéral perd de l'eau et noircit.

100 parties renferment :

Silice	47,856
Alumine	9,718
Sesquioxyde de fer	10,305
Magnésie	2,974
Potasse	0,811
Soude	1,019
Chaux	4,869
Oxyde de manganèse	trace
Eau	20,202
Résidu insoluble	2,096

168. — Composition du schorlamite, nouveau minéral titanifère; par M. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVII, p. 123).

M. Rammelsberg a repris l'examen du schorlamite, ce minéral que M. Shepard a trouvé à *Magnet-Cove*, Hot Springs County, Arkansas, et auquel il attribue une forme rhomboïdale, une dureté de 7 à $7\frac{1}{2}$ et une densité de 3,862.

Ces caractères physiques s'accordent avec ceux que M. Rammelsberg a observés; il n'en est pas ainsi des caractères chimiques qui sont tout à fait différents.

Le schorlamite ne perd rien quand on le calcine; exposé en fragments minces au dard du chalumeau, il fond légèrement sur les arêtes. La perle qu'il donne avec le borax est jaune à la flamme extérieure et se décolore par le refroidissement. La perle obtenue avec le sel de phosphore se décolore encore plus facilement.

M. Rammelsberg attribue au schorlamite la formule

$$(4SiO^2+6RO)+3TiO^2,2RO.$$

conformément à la composition en centièmes qui est la suivante, d'après deux analyses.

	I.	II.
Silice	27,85	26,09
Acide titanique	15,32	17,36
Protoxyde de fer	23,75	22,83
Chaux	32,01	31,12
Magnésie	1,52	1,55

La silice du n° I contenait encore un peu d'acide titanique.

169. — Sur la pegmatite des Vosges; par M. DELESSE (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 24).

Voici ce que M. Delesse dit au sujet de la pegmatite :

« Cette roche est parmi des filons irréguliers qui, sans avoir de direction bien régulière, pénètrent dans toutes les roches granitiques des Vosges; elle est constamment associée à de la tourmaline et joue le même rôle que le schorl-rock, dans le Cornouailles. Elle reproduit, sur une échelle beaucoup moindre, les phénomènes remarquables qu'offrent les granits à gros grains du centre de la France et de la Bretagne, qui ont été signalés par les auteurs de la carte géologique de France.

« La pegmatite des Vosges offre une grande constance dans ses caractères; elle se compose de *quartz blanc*, de *feldspath rose*, de *mica argentin* et de tourmaline noire ou d'un noir verdâtre. »

L'auteur donne dans son mémoire les analyses de ces quatre minéraux. Nous en extrayons seulement l'analyse du feldspath, attendu qu'elle confirme le fait annoncé par M. G. Rose, à savoir que, dans le feldspath, une certaine quantité de soude remplace souvent une certaine proportion de potasse.

Deux analyses ont donné à M. Delesse, pour la composition moyenne du feldspath, de la pegmatite des Vosges, les proportions suivantes :

Silice	63,92
Chaux	0,75
Soude	3,10
Magnésie	0,70
Potasse	10,41

170. — Analyse d'une schiste carbonifère et ferrugineuse; par M. Hess (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVI, p. 113).

Cette schiste se trouve dans un gisement de houille aux environs de Bochum; elle possède une couleur noire et un aspect mat; elle est parsemée de points blancs.

Elle est compacte et résiste assez au choc du pilon. Chauffée, elle laisse dégager de l'eau et des traces d'une substance bitumineuse.

100 parties de cette substance renferment :

Acide carbonique....................	18,67
Charbon..........................	21,27
Silice..............................	1,03
Alumine...........................	6,64
Acide sulfurique....................	0,17
Protoxyde de fer....................	43,39
Sesquioxyde de fer..................	0,94
Chaux.............................	0,98
Magnésie..........................	1,16
Eau...............................	4,96

171. — Sur les « Slaniska » de la Moravie; par M. Hoernes (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 214).

Il existe aux environs de Sulowitz, dans la Moravie, une ferme située sur un terrain très-fertile, mais qui a l'inconvénient de renfermer, çà et là, des parcelles de terre humide, qui s'oppose à toute espèce de végétation, sans que pour cela sa composition générale diffère beaucoup de celle du terrain fertile. Ces parcelles de terre occupent parfois de 5 à 90 mètres carrés, et portent dans le pays le nom de « *slaniska* », en allemand, « *nassgallen.* »

M. Hoernes dit qu'il a examiné ces slaniskas, si préjudiciables à l'agriculture, il fait un long mémoire sur ce sujet, et décrit les insectes, les fossiles et les coquillages qu'on rencontre sur ces terrains, ou dans le sous-sol; mais il ne dit pas un mot de l'origine de ces slaniskas et sur les moyens de les approprier à la culture.

Une particularité propre à cette contrée, c'est l'absence de toute eau potable; on a creusé des puits sur différents points, et partout on a obtenu des eaux salées. M. Redtenbacher a analysé une de ces

eaux; M. Loewe en a analysé une autre : les deux se rapprochent des eaux médicinales depuis longtemps connues. Voici les résultats obtenus par ces chimistes :

	Redtenbacher.	Loëwe.
Sulfate de magnésie	18,532	5,55
» soude	»	9,85
» chaux	2,424	2,84
Chlorure de sodium	1,012	0,29
Silice	0,303	»
Substance organique	0,081	trace
Eau	977,848	981,47

172. — Analyse de l'eau de la Méditerranée sur les côtes de France; par M. J. Usiglio (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 92 et 172).

L'analyse de l'eau de la mer a attiré à diverses reprises l'attention des chimistes. L'importance que présente l'étude de ces eaux, au point de vue de la physique du globe, a été augmentée, dans ces derniers temps, par l'application qu'on a pu faire des eaux mères des salines à l'extraction de certains produits employés dans les arts.

La Méditerranée, sur les côtes de France, est celle de ces mers qui alimente les usines les plus importantes, et qui, à ce titre, mérite le plus d'attirer l'attention des chimistes. L'analyse de ses eaux a été publiée plusieurs fois; mais cette étude n'a jamais été faite d'une manière suffisamment précise. Bouillon-Lagrange et Vogel, n'ont pas dosé la potasse, et ils n'ont pu indiquer les proportions de brôme; et M. Laurent, ne disant rien du brôme, quoiqu'il fût découvert quand il a fait son travail, indique un chiffre beaucoup trop faible pour la potasse. Il était important de reprendre ces recherches, en modifiant les procédés connus, toutes les fois que cela serait utile pour augmenter leur sensibilité ou leur précision. C'est ce qu'on a tenté de faire dans l'analyse dont les détails sont consignés dans ce mémoire et que nous transcrivons en majeure partie.

L'eau de la mer a été prise à l'occident et au pied de la montagne Saint-Clair, à 4,000 mètres environ du port de Cette, et devant la fabrique de produits chimiques de Villeroy. Des essais préliminaires ont fait connaître que la composition de l'eau de mer sur la côte est variable jusqu'à une grande distance. Ainsi, au mois de

juin, l'eau du large marquant 3°,5 à l'aréomètre de Baumé, l'eau prise à 50 mètres de la côte, marquait 4 et 4°,5. Les résultats des analyses de l'eau recueillie, soit à cette distance, soit à des distances même plus considérables, ont toujours été discordants. Ils n'ont été comparables, que lorsqu'on a pris l'eau de mer loin de la côte et à l'abri de toute influence et de toute cause perturbatrice.

Les deux échantillons sur lesquels on a opéré, ont été pris la nuit, l'un, n° 1, à 3,000 mètres de la côte, à 1 mètre de profondeur; et le second, n° 2, à 5,000 mètres de la côte et à la même profondeur. La densité de cette eau a été déterminée au moyen d'un volume constant, à température constante, par le procédé de M. Regnault et avec toutes les précautions nécessaires pour éviter toutes chances d'erreur. On a trouvé qu'elle était de 1,0258 à 21 degrés centigrades ; celle de l'eau distillée à la même température, étant 1, cette densité correspond à 3°,5 de l'aréomètre de Baumé.

Analyse chimique.

La nature des principaux éléments de l'eau de mer est connue depuis longtemps. On sait qu'elle contient :

Acides.	Bases.
Acide chlorhydrique ou chlore.	Potasse Soude
Acide bromhydrique ou brome. .	Magnésie
Acide sulfurique.	Chaux
Acide carbonique combiné.	Oxyde de fer

Il a paru convenable de déterminer directement, excepté pour l'acide carbonique combiné et l'oxyde de fer, la proportion de chacun de ces principes dans l'eau de mer elle-même, et non dans le résidu de son évaporation; par ce moyen, chaque partie de l'analyse était aussi simple que peut l'être une opération de ce genre.

On peut résumer les résultats obtenus dans cette analyse dans la forme hypothétique représentée par le tableau suivant :

INDICATION DES SELS.	ÉLÉMENTS.	POIDS OBTENUS pour 100 grammes d'eau de mer.		POIDS pour un litre d'eau.
				gr
Oxide ferrique		....	0,0003	0,003
Carbonate calcique..	acide carbonique...	0,0050	0,0114	0,118
	chaux	0,0064		
Sulfate calcique	acide sulfurique	0,0798	0,1357	1,392
	chaux	0,0559		
Sulfate magnésique.	acide sulfurique	0,1635	0,2477	2,541
	magnésie	0,0842		
Chlorure magnésiq..	chlore	0,2374	0,3219	3,302
	magnésium	0,0845		
Chlorure potassique.	chlore	0,0240	0,0505	0,518
	potassium	0,0265		
Bromure sodique...	brome	0,0432	0,0556	0,570
	sodium	0,0124		
Chlorure sodique...	chlore	1,7854	2,9424	30,182
	sodium	1,1570		
			3,7655	38,625
Eau		....	96,2345	987,175
	Poids total	....	100,0000	1025,800

OBSERVATIONS.	
SULFATE DE CHAUX.	
Sulfate hydraté à 2 équival. d'eau..	0,1716
Et par litre	1,7600
SULFATE DE MAGNÉSIE.	
Sulfate hydraté à 7 équival. d'eau..	0,5051
Et par litre	5,1010
CHLORURE MAGNÉSIQUE.	
Acide chlorhydrique correspondant.	0,2441
Magnésie	0,1381
Et par litre.. acide chlorhydrique.	2,5040
Et par litre.. magnésie	1,4060
CHLORURE POTASSIQUE.	
Potasse correspondante	0,0320
Et par litre	0,3280
BROMURE ET CHLORURE IODIQUES.	
Ensemble, soude correspondant	1,5770
Et par litre	16,1770

Poids des sels fixes, vérification. — La vérification de cette analyse consiste dans la détermination directe des sels fixes contenus dans l'eau de la mer. Pour l'exécuter, on a évaporé à siccité, avec un grand soin à cause de la décrépitation du sel, 50 grammes d'eau de mer dans un creuset que l'on pouvait fermer avec un couvercle bien ajusté. L'évaporation a été poussée jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique commençât à se dégager, ce que l'on reconnaissait aisément à l'aide de l'ammoniaque. Le creuset refroidi dans une atmosphère d'air sec et pesé rapidement, a donné :

Échantillon n° 1	1re opération...	1,915	moyenne..... 1,912
	2me » ...	1,910	
Échantillon n° 2	1re opération...	1,911	
	2me » ...	1,912	

Et pour 100 grammes,

moyenne..... 3,824

Le résidu, dans cet état, représente l'ensemble des sels fixes, plus l'eau retenue par le chlorure magnésique, et nécessaire pour empêcher sa décomposition.

Pour connaître le poids réel des sels anhydres, il faut pousser la dessiccation jusqu'au rouge naissant, et prolonger l'action de cette température jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique cesse de se dégager. Vers la fin, il convient d'incliner le creuset sur la lampe, afin de favoriser la sortie de l'acide et son remplacement par de l'air. Le creuset est ensuite fermé, refroidi dans l'air sec et pesé rapidement.

Quatre de ces expériences ont donné les nombres 1,789, 1,792, 1,791, 1,790.

La moyenne pour 100 grammes d'eau de mer, est de 3,5810.

Les résidus de ces calcinations ont été réunis deux à deux pour que leur poids fût plus considérable, et correspondît directement avec 100 grammes d'eau de mer, et ont été ensuite repris par l'eau bouillante. Ils ont laissé un résidu de magnésie presque pur, qui pesait, en moyenne, 0,1385. Cette magnésie contient 0gr,0537 d'oxygène emprunté à l'eau, et qui, dans les sels fixes du tableau ci-dessus, doit être remplacé par 0,2381 de chlore, lequel s'est dégagé sous forme d'acide chlorhydrique.

Donc, pour trouver le poids réel des sels anhydres du tableau, il

faut, au poids du résidu....................	3,5810 grammes
ajouter le poids du chlore qui s'est dégagé....	0,2381
et retrancher le poids de l'oxygène qui s'est fixé à la place du chlore sur le magnésium...........	0,0537
Il restera les sels fixes....................	3,7654

poids presque identique avec celui que fournit l'analyse détaillée.

Cette expérience permet aussi de contrôler la première pesée. En effet, la quantité 0,1385 de magnésie correspond à acide

chlorhydrique....................................	0,245
qui, ajouté avec le poids du résidu de la calcination de....	3,587
donne le poids du sel desséché avant la perte d'acide chlorhydrique..	3,826

poids qui s'accorde avec celui trouvé ci-dessus.

L'analyse dont on vient de donner les détails, contient tout ce qu'il est utile de connaître pour les besoins de l'industrie. Pour que ces résultats eussent l'importance scientifique que mérite un pareil sujet de recherches, il faudrait qu'ils fussent vérifiés à plusieurs reprises par d'autres travaux faits, soit sur l'eau du même lieu, soit sur l'eau prise en différents points de la Méditerranée. Mais, sans attendre ce complément désirable, on pourra trouver une vérification des résultats, dans les recherches sur les phénomènes qui résultent de l'évaporation spontanée des eaux de la mer, recherches qui seront le sujet d'un second mémoire.

Les résidus de cette évaporation, recueillis à différentes époques et analysés avec précision, formeront une analyse de l'eau de la mer, établie sur une beaucoup plus grande échelle que celle que l'on vient de voir, puisqu'elle se rapporte ainsi à des volumes considérables d'eau de mer.

Cette concentration a déjà été indiquée comme indispensable pour faire connaître la proportion de carbonate calcique et d'oxyde ferrique ; mais un procédé analogue n'est pas applicable à la recherche de tous les corps qui sont en très-faible proportion dans l'eau de la mer, parce que ces derniers sont entraînés en quantités très-petites par la cristallisation des sels, et sont au moins aussi difficiles à atteindre dans les derniers résidus de l'évaporation que dans l'eau de mer elle-même. Certains corps, d'ailleurs, nui-

sent aux réactions qui doivent manifester la présence d'autres corps.

Ainsi, le brôme, en quantité convenable, empêche de reconnaître la présence de l'iode. Quelque soin qu'on apporte à l'expérience, l'iode cesse d'apparaître dans un liquide dont 10 centimètres cubes contiennent de 0,06 de bromure pour 0,0002 d'iodure : il est, au contraire, facilement reconnaissable lorsque le brôme est au-dessous de cette limite. On peut même, à volonté, rendre possible ou impossible la coloration bleue de l'amidon, en ajoutant successivement et à plusieurs reprises dans un liquide, tantôt de l'iodure, tantôt du bromure.

L'iode, qu'on n'a pas encore pu trouver dans l'eau de la mer, quoiqu'il y existe certainement, puisque tous les corps organisés de la mer en contiennent, ne peut donc être reconnu et dosé que lorsqu'on sera parvenu à débarrasser les eaux de la mer des bromures qui nuisent à la réaction. Mais cette recherche est d'un intérêt secondaire en comparaison de celle des sels qui peuvent être employés dans l'industrie, et dont l'étude est le but principal de ce mémoire et de ceux dont il sera suivi.

Dans un second mémoire, M. Usiglio examine ce qui se passe lorsque l'eau de la Méditerranée est soumise à une évaporation régulière et méthodique, qui en en diminuant de plus en plus le volume, fasse déposer successivement, les divers sels qu'elle contient. Cette étude peut être regardée comme formant les principes de celle de l'art du saunier ou exploitant de l'eau de la mer ; elle se rapporte à l'une des principales bases théoriques de cet art, qui n'a guère été dirigée, jusqu'ici, que par la routine ou par des résultats d'expériences incomplètes.

Nous transcrirons encore, en grande partie, ce second mémoire de M. Usiglio :

Les phénomènes que présente l'évaporation de l'eau de la mer, se composent de deux séries de faits très-distincts. Lorsqu'on prend de l'eau de mer ordinaire à 3°,5 de l'aréomètre, et qu'on l'évapore d'une manière méthodique, de façon à rendre les résultats comparables, on obtient jusqu'à 35° de l'aréomètre, une série de dépôts réguliers, constants pour les mêmes températures et faciles à reproduire, et la marche de l'opération conserve une analogie constante avec ce qui s'opère en grand dans les industries salinières. Au delà de 35°, les moindres variations dans la température font varier les

résultats, et une étude systématique présente de grandes difficultés. Elle serait d'ailleurs privée de toute utilité pratique, parce que les circonstances systématiques dans lesquelles elle serait faite seraient sans analogie avec ce qui se passe dans les arts dont les phénomènes sont sans cesse modifiés par les circonstances diverses dans lesquelles on opère. On se bornera donc, pour cette seconde partie, à analyser succinctement la marche des phénomènes industriels, et à indiquer les causes de leur complication.

PREMIÈRE PARTIE.

Évaporation jusqu'à 35° degrés de l'aréomètre.

Les expériences dont on trouvera plus bas les résultats, ont été faites en évaporant l'eau de la mer dans une étuve semblable à celle que Darcet a décrite en novembre 1821, dans les *Annales de l'industrie nationale et étrangère.* La chaleur était fournie par une lampe à double courant d'air placée à la partie inférieure; un tirage ménagé par des trous munis de bouchons, renouvelait convenablement l'air; deux thermomètres placés derrière des plaques de cristal faisaient connaître la température; une quantité considérable de chaux vive, renouvelée aussi fréquemment qu'il était nécessaire, desséchait l'air et activait l'évaporation du liquide qui était placé à l'étage moyen dans de grandes capsules en porcelaine.

Avec cet appareil, on pouvait aisément maintenir, pendant plusieurs jours, une température constante de 40° à l'étage moyen de l'étuve. Cette température est celle des eaux salines lorsqu'elles sont en couche mince, de manière que l'évaporation se faisait dans des circonstances analogues à celles d'une exploitation industrielle.

Quelques expériences préliminaires avaient appris que le liquide à la température de 40° offre à l'aréomètre une densité plus faible de 1° environ que s'il était à la température de 15 à 16°. Il était donc facile de connaître à très-peu près le moment où l'expérience était conduite jusqu'au degré aréométrique qu'on voulait obtenir pour le liquide refroidi.

Pour mesurer le poids du sel déposé, le liquide évaporé était retiré de l'étuve et refroidi à la température ordinaire; la densité en était ensuite prise très-exactement avec un aréomètre in-

diquant les dixièmes de degrés. Le liquide était décanté ; il restait dans la capsule un dépôt salin, qui était jeté sur un filtre taré. La capsule était lavée avec une partie du liquide lui-même, et cette eau de lavage était jetée sur le filtre. Au-dessous de 25°, le dépôt ne consistait qu'en carbonate et sulfate de chaux, et il était exempt de sel marin ; il était lavé avec un peu d'eau alcoolisée. Au-dessus de 25°, ce lavage était supprimé ; le résidu de ce filtrage était fortement comprimé à plusieurs reprises dans du papier joseph, et ensuite desséché à l'étuve et pesé.

Pour mesurer le volume du liquide existant à un degré aréométrique déterminé, on avait soin de recueillir l'égouttage du filtre dans la capsule où se trouvait le liquide de décantation, tant que cet égouttage était de même nature et de même densité que le liquide évaporé. Cela fait, on lavait à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, les filtres et les papiers joseph provenant de la dessiccation du sel de la même opération ; on y ajoutait, s'il y avait lieu, l'eau alcoolisée qui avait servi au lavage du sel lorsque ce lavage avait été fait ainsi ; on mettait ensuite ce liquide dans l'étuve, et on le ramenait, par une évaporation lente, à être de même densité que le liquide décanté ; on réunissait enfin ces deux liquides de même densité, et on en prenait le volume avec des éprouvettes graduées en centimètres cubes.

C'est au moyen de ces procédés, en répétant plusieurs fois les expériences, et en prenant les moyennes des résultats, lorsque, après les premiers tâtonnements, les expériences étaient devenues concordantes, qu'on a obtenu les résultats suivants, en employant de l'eau de la mer prise à 3 000 et à 5 000 mètres de distance de la côte, et à 1 mètre environ de profondeur au-dessous de la surface.

Cinq litres d'eau de mer pesant 5^{kil},129, laissent déposer à l'évaporation les sels suivants :

A 3°,5 de l'aréomètre, eau de mer ordinaire, dépôt nul.

A 7°,1 ; 0^{gr},336 de carbonate de chaux contenant 0,016 d'oxyde de fer.

De 7°,1 à 14°, des traces d'un sel analogue ; dépôt sensiblement nul.

A 16°,75, un dépôt de 3^{gr},065 composé de 0,265 de carbonate de chaux, 2,80 de traces de carbonate de magnésie et de sulfate de chaux hydraté.

A 20°,5, dépôt de 2^gr^,81, composé de sulfate de chaux pur, bien défini et cristallisé.

A 22°, dépôt de 0^gr^,92 du même sel.

A 25°, dépôt de 0^gr^,80 du même sel, et cristallisation confuse.

Au delà de 25°, les dépôts sont plus compliqués; leur composition est exprimée dans le tableau suivant :

DEGRÉ de l'aréomètre.	Poids total du dépôt.	Tableau.					
		Eau.	Sulfate de chaux.	Sulfate de magnésie.	Chlorure de magnésium.	Chlorure de sodium.	Bromure de sodium.
26°,25	17,003	2,55	1,182	0,119	0,224	95,909	»
27 ,00	50,520	2,80	1,156	0,130	0,354	95,520	traces.
28 ,06	41,700	2,92	0,665	0,315	0,521	94,684	0,875
30 ,02	13,950	3,30	0,408	0,630	0,540	93,837	1,288
32 ,04	12,520	5,25	»	1,016	0,811	90,805	2,060
35 ,00	11,800	18,40	»	18,186	1,162	59,514	2,639

Le brôme commence à paraître dès les dépôts de 26° ; mais il y est en quantité si faible, qu'il est impossible de l'apprécier. Le procédé suivant a servi à déceler sa présence.

On prend trois morceaux de 20 centimètres de longueur, d'un même tube, aussi blanc que possible; ces tubes sont fermés par un bout : le premier reçoit une certaine quantité de la liqueur à essayer; on y ajoute de l'éther de manière à recouvrir le liquide de 2 ou 3 centimètres. On opère de même sur un deuxième tube avec une dissolution de chlore récemment préparée. Le troisième tube reçoit la liqueur à essayer, puis de l'éther, puis du chlore. Ces trois tubes sont agités vivement, puis, après un moment de repos, sont rangés l'un à côté de l'autre sur une feuille de papier blanc. Le premier servira à faire connaître que la liqueur à essayer ne colore pas l'éther, ou à en préciser la nuance ; le deuxième fait connaître que la dissolution du chlore ne se colore pas non plus, ou du moins que ce n'est que passagèrement ; s'il y a du brôme en présence,

la coloration de l'éther du troisième tube contrastant avec celle de l'éther des deux voisins, le révèle aussitôt.

On a admis, dans toutes ces recherches, que le brôme existait dans l'eau de mer à l'état de bromure de sodium. Cette hypothèse, qui n'a pas d'influence sur les résultats des analyses, a été celle qui a paru se concilier le mieux avec les faits; toute autre aurait amené une diminution du chlorure de magnésium dans les sels qui se déposent à mesure que l'évaporation s'avance, tandis qu'en réalité ce chlorure est toujours plus abondant dans les eaux mères à mesure qu'elles se concentrent.

Le volume restant après évaporation et dépôt du sel à divers degrés aréométriques, a été déterminé avec un soin particulier, et par le procédé indiqué plus haut.

Analyse de l'eau à 25, *à* 30 *et à* 35 *degrés.*

L'eau à 25 degrés est le point de départ de l'industrie salinière, puisqu'elle contient encore, au sulfate de chaux près, tous les sels qui sont dans l'eau de mer. Si l'on compare tous les dépôts formés à différents degrés avec les résultats généraux de l'analyse de l'eau de mer, on reconnaîtra qu'à 35 degrés la plus grande partie du sel marin est déposée.

Ce degré, qui est celui où les phénomènes deviennent discontinus, est donc aussi un point important dans l'industrie. Il était utile de connaître la composition de l'eau amenée par concentration à ces deux degrés; on a fait une analyse directe, et pour avoir un terme intermédiaire, on a aussi analysé les eaux à 30 degrés, quoique ce degré ne détermine l'apparition d'aucun phénomène particulier. Ces analyses ont toutes été faites par les procédés décrits au commencement.

100 grammes d'eau à 25° ont donné :

Sulfate de chaux..................	0,165
» de magnésie................	1,874
Chlorure de magnésium............	2,436
» de potassium.............	0,402
Bromure de sodium................	0,428
Chlorure de »	22,209

La vérification de ces résultats est aussi satisfaisante qu'on le

puisse désirer. Elle a été établie en remarquant que 1 litre d'eau de mer se réduit à 0,112 en passant à 25 degrés, et que sa densité, qui était de 1,0258, devient 1,21 ; que, par suite, 100 grammes d'eau de mer se réduisent à 13^{gr},211. Il a d'ailleurs été tenu compte du sulfate de chaux déposé avant 25 degrés.

Analyse de l'eau à 30 *degrés. Densité*, 1,264.

Une analyse semblable à la précédente a donné pour les eaux à 30 degrés les résultats suivants :

Sulfate de magnésie...............	6,231
Chlorure de magnésium............	8,041
» de potassium.............	1,449
Bromure de sodium...............	1,161
Chlorure de »	16,830

L'eau à 30 degrés est un point intermédiaire qui ne représente aucun phénomène important. Cette analyse peut néanmoins servir à contrôler celle des précipités obtenus entre 25 et 30 degrés.

Analyse de l'eau à 35 *degrés. Densité*, 1,32.

Les deux analyses ci-dessus font connaître combien la proportion des sels, et surtout celle du chlorure de magnésium, croît rapidement à mesure que l'eau de mer se concentre. On conçoit dès lors qu'à 35 degrés les phénomènes doivent être variables, et en raison de la puissante affinité du liquide pour la vapeur d'eau, et par suite des réactions diverses que le plus léger changement de température peut occasionner dans la masse saline, ce qui rend très-variable la composition des dépôts qui se forment vers 35 degrés. L'analyse dont on trouve les résultats ci-après ne peut donc pas être facilement vérifiée, elle n'est pas aussi exactement comparable avec celle d'autres résidus d'évaporation obtenus au même degré de concentration, dans des circonstances un peu différentes. Les diverses expériences faites dans le but de la contrôler n'ont donc pas pu fournir des résultats tout à fait identiques, et ce n'est qu'avec cette réserve qu'on donnera les nombres suivants, qui sont la moyenne des deux analyses dont l'exactitude est la plus probable. L'eau qui a été employée a

été amenée directement à 35 degrés, et n'a pas été refroidie au-dessous de 18 degrés centigrades ; c'est ainsi que l'on avait opéré pour l'eau qui avait donné le dépôt de sel entre 32 et 35 degrés de densité. Ces eaux ont donc été soustraites, autant que possible, à la chance des réactions chimiques que les variations de température causent toujours dans les eaux fortement concentrées.

On a obtenu avec 100 gr. de cette eau les résultats ci-après :

Sulfate de magnésie...............	8,676
Chlorure de magnésium............	14,796
» de potassium.............	2,497
Bromure de sodium.........	1,545
Chlorure de »	12,105

Évaporation au-dessus de 35 degrés.

La marche de l'évaporation continue des eaux dans les salines est identique avec ce qui vient d'être décrit, jusqu'à la densité de 25 degrés ; cette identité se soutient même assez bien jusqu'à 30 degrés, mais au delà, et surtout en approchant de 35 degrés, les différences de température entre le jour et la nuit compliquent les phénomènes de telle sorte, qu'on n'obtient plus sur le sol que des mélanges très-variables de sel marin, avec du sulfate et du chlorhydrate de magnésie.

Au delà de 35 degrés, les résultats sont encore plus variables. Les mélanges de sels qui se déposent varient de composition, sans règle, sans qu'on puisse établir aucune prévision, et, outre les sels dont il vient d'être question, ils contiennent des quantités très-diverses de sulfate et de chlorhydrate de potasse. Les sels qu'on obtient ainsi, dans des circonstances convenables, donnent depuis $\frac{11}{10}$ jusqu'à $\frac{17}{10}$ de leur poids d'alun ; il arrive même quelquefois qu'on trouve de la potasse dans les dépôts formés dans des eaux dont la densité n'est que de 34 à 35 degrés ; mais ces dépôts ne proviennent que d'une variation dans la composition des eaux et l'observation ainsi exprimée ne serait pas complète.

En effet, il arrive souvent que l'eau parvenue à 35° à la fin de la journée et laissée sur le sol, s'est refroidie notablement pendant une belle nuit sereine et une brise fraîche. Elle donne alors un dépôt de sulfate de magnésie précipité par le refroidissement. L'eau mère

sur ce dépôt n'a plus que 32 à 33 degrés. Le lendemain, le soleil échauffe cette eau, elle redissout bien une partie du dépôt formé pendant la nuit, mais elle n'en dissout qu'une partie ; elle se concentre de nouveau en laissant déposer du sel marin contenant à peine quelques traces de sels de potasse, et atteint encore vers le soir la densité de 35 degrés. Une nouvelle nuit froide fait produire un second dépôt de sulfate de magnésie, et ramène les eaux à 33 degrés. Le troisième jour, une nouvelle concentration produit un nouveau dépôt diurne. Ce dépôt contient de 9 à 11 pour 100 de sels de potasse. On voit que toutes ces alternatives ont dénaturé les eaux; aussi on ne peut pas les comparer avec celles qui ont la même densité, 35 degrés, et qui proviennent d'une évaporation graduée et méthodique. Cet exemple peut faire comprendre qu'une assimilation analogue ne soit pas possible, non plus, pour la concentration naturelle des eaux au-dessus de 35 degrés, dont la composition varie si aisément sous l'influence de l'état hygrométrique de l'air, et de la variation de la température.

Pour mettre de l'ordre dans l'étude des phénomènes qui se produisent au-dessus de 35 degrés, il faut remarquer que les dépôts divers que ces eaux fournissent se composent principalement des sels suivants, que des circonstances favorables permettent d'isoler.

1° Le sulfate de magnésie, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, se trouve en abondance dans les eaux à 35 degrés. Il se dépose principalement par un abaissement de la température; quelquefois il se sépare aussi par une évaporation continue, lorsqu'il est très-abondant : il affecte alors une autre forme cristalline, et contient moins d'eau de cristallisation.

2° Le sel marin ou chlorure de sodium, à peu près aussi soluble à froid qu'à chaud. Ce sel se dépose surtout pendant le jour, au moment de la concentration du liquide.

3° Le sulfate double de potasse et de magnésie. Ce sel est moins soluble que le sulfate de magnésie et plus soluble que celui de potasse ; il est plus soluble à chaud qu'à froid ; l'eau à 100 degrés en dissout environ 0,57 de son poids, et l'eau à 15 degrés n'en dissout que 0,18 environ de son poids. Il se dépose en général par un abaissement de température. Un excès de sulfate de magnésie facilite ce dépôt. Ce sulfate double de potasse et de magnésie contient 6 proportions d'eau et a une fort belle cristallisation ; c'est un sel dont

nous avons parlé plus haut et qui se représente par la formule

$$SO^3(MgO,KO)+6HO.$$

4° Le chlorure double de potassium et de magnésium que l'auteur représente par la formule

$$3Cl(Mg^2,K)12HO.$$

Ce sel est extrêmement déliquescent et se décompose au contact de l'eau. Il se présente en cristaux qui paraissent dodécaédriques.

5° Enfin, le chlorure de magnésium simple, sel très-déliquescent qui devient toujours plus dominant à mesure que les eaux se concentrent.

Pour rendre méthodique l'évaporation des eaux au-dessus de 35 degrés, il est donc indispensable de décanter souvent le liquide pour séparer les produits et les eaux de qualités différentes. En opérant ainsi, les résultats deviennent simples et comparables. En voici les détails.

L'eau à 35 degrés mise le soir en couche mince, dépose pendant la nuit une quantité considérable de sulfate de magnésie à peu près pur. L'eau mère décantée le matin n'a plus que 32 à 33 degrés, obtenue directement. Lorsqu'on opère en grand, la décantation marche lentement, l'eau, réchauffée par le soleil, redissout une partie du sulfate de magnésie déposé dans la nuit; mais la majeure partie de ce dépôt reste sur le sol.

Cette première eau mère est évaporée ensuite pendant le jour. Elle se concentre et dépose un mélange de sel marin et de sulfate de magnésie, qui est entraîné par le sel marin, ou précipité par concentration. Ce dépôt contient quelquefois, mais rarement, des traces de sel de potasse.

La deuxième eau mère décantée le soir donne, sous l'influence du froid de la nuit, un nouveau dépôt de sulfate de magnésie, analogue à celui qui avait été produit pendant la première nuit.

La troisième eau mère décantée le matin a une densité de 33 à 34 degrés. Elle se concentre pendant la journée, et donne un dépôt complexe composé de sulfate de magnésie, de sulfate double de magnésie et de potasse, de chlorure de sodium, de bromure et de chlorure de magnésium; si l'évaporation a marché rapidement, et si l'eau a atteint 35°50 vers 2 à 3 heures, il convient de décanter de nouveau sans attendre le soir. Vers 3 ou 4 heures du soir, au mo-

ment où la température s'abaisse, un nouveau dépôt, composé seulement de chlorure double de potassium et de magnésium, commence à se former. Il continue à se précipiter pendant la nuit, et est souvent mélangé de sulfate double de potasse et de magnésie.

Le lendemain, l'eau décantée est évaporée de nouveau. Elle passe par les densités successives de 36, 36°,50, 37 degrés, et ne donne aucun dépôt sensible avant 2 ou 3 heures de l'après-midi : sa densité et sa viscosité sont alors si grandes, que sa température au soleil s'élève jusqu'à 50 degrés; après 3 heures de l'après-midi, l'abaissement de la température provoque un abondant dépôt de chlorure double de potassiumet de magnésium qui est presque pur.

Ce dépôt continue à se former pendant la nuit, et est quelquefois mélangé de sulfate de magnésie si le refroidissement a été trop prompt ou trop grand. On peut même, à l'aspect du dépôt, connaître la température de la nuit, par la manière dont les deux sels de cristallisations diverses alternent les variations. Lorsque l'eau a atteint la densité de 38 degrés, et qu'elle est redescendue, par le refroidissement, à 36 ou 37 degrés, elle a déposé une grande partie des sels qu'elle contenait, et ne retient plus qu'un peu de sel marin, de sulfate de magnésie et une proportion considérable de chlorure de magnésium. Les sels de potasse ne s'y trouvent plus en quantité facilement appréciable. Cette dernière eau mère, conservée jusqu'à l'automne et exposée à une température de 5 à 6 degrés, laisse déposer beaucoup de chlorure de magnésium bien cristallisé.

On conçoit que cette opération puisse se régulariser d'une manière industrielle en établissant une relation continue entre les surfaces évaporantes qui contiennent des eaux de même espèce. On recueillera ainsi sur le sol des sels à peu près purs; savoir : du sulfate de magnésie, du sulfate double de magnésie et de potasse, et du chlorure double de potassium et de magnésium provenant des eaux les plus denses; et on aura de la sorte extrait systématiquement des eaux de la mer tous les produits utiles qu'elles contiennent.

173. — Analyse de l'eau de la mer Morte; par M. MARCHAND (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVI, p. 462).

L'eau de la mer Morte a été, successivement, analysée par Lavoisier, Marcet, Klaproth, Hermstaedt, G. Gmelin, M. Gay-Lussac et M. Apjohn. Les résultats obtenus par ces chimistes sont peu concordants, ce qui tient sans doute à l'influence de la composition du

lit de la mer et du sol salin des bords, autant qu'à la différence des méthodes employées.

L'eau que M. Marchand a examinée a été prise à la pointe septentrionale du lac, non loin de l'embouchure du Jourdain.

La densité de cette eau a été de 1,18415 à 19°C et de 1,1859 à 13° C.

Le résidu salin renfermé dans 1 litre de cette eau s'est trouvé formé de

Chlorure de calcium	2,8940
» de magnésium	10,5430
» de potassium	1,3980
» de sodium	6,5780
» d'aluminium	0,0180
Bromure de magnésium	0,2507
Sulfate de chaux	0,0880
Silice	0,0030

M. Marchand a encore examiné de la terre prise à l'ouest de la mer Morte, dans le désert du Zeph. Il s'est assuré que cette terre renferme environ 16 pour 100 de sels solubles dans l'eau, au nombre desquels se trouve une grande quantité de brômure de magnésium.

174. — Analyse de l'eau de la mer Morte; par MM. Herapath (*L'Institut*, n° 841, p. 56).

L'eau qui a fait le sujet de cette analyse a été recueillie le 10 mars 1849, à l'extrémité nord-ouest du lac, et à environ un mille du point où débouche le Jourdain, mais loin de l'influence de ce cours d'eau douce. Son poids spécifique était 1,17205 à 15°,6; son point d'ébullition 105°, le baromètre étant à 29 pouces, et la température atmosphérique 8°,3. Elle produisait une sensation pénible lorsqu'on en buvait, n'affectait pas la couleur bleue ou rouge du tournesol ou celle du papier imprégné d'acétate de plomb. Sur 100 parties, elle a donné 24,05 de matières solides consistant en

Chlorure de sodium	12,11
» magnésium	7,82
» calcium	2,45

Chlorure de potassium	1,220
» de manganèse	0,060
» d'aluminium	0,056
» d'ammonium	0,006
Bromure de magnésium	0,250
Sulfate de chaux	0,070
Matière organique nitrogénée	0,060

175. — Sur le carbonate de chaux comme ingrédient de l'eau de mer; par M. J. Davy (*L'Institut*, n° 823, p. 325).

M. Davy a fait quelques expériences d'où il semble résulter qu'à une grande distance des côtes les eaux de l'Océan ne renferment pas de carbonate de chaux, alors qu'il y en a dans les eaux prises le long des côtes, ou même à 50 milles de distance.

Ce fait qui mérite confirmation, a conduit M. Davy à une série de conclusions qui seraient intéressantes si elles étaient basées sur un fait bien démontré.

176. — Analyse de l'eau de la Tamise; par M. Clark (*Archiv der Pharmacie*, t. CVII, p. 289).

La température de l'eau était de 9,5°C. pendant que celle de l'air était à 13°. Densité, 1,0003.

100 litres de cette eau ont donné un résidu de 32gr,128 de substances fixes composées ainsi qu'il suit :

Sulfate de potasse	0,954
» de soude	2,857
» de chaux	0,643
Chlorure de calcium	2,500
Carbonate de chaux	18,227
» de magnésie	1,467
Silice	0,390
Acide phosphorique	traces
Alumine	traces
Carbonate ferrique	traces
Matière organique soluble	3,264
» » insoluble	1,706

Elle contenait encore

Acide carbonique libre	513,44 C.C.

177. — Analyse de l'eau du puits foré de la Monnaie et remarques sur quelques eaux des puits de Londres; par M. Brande (*L'Institut*, n° 841, p. 56).

L'auteur donne d'abord une description intéressante de la structure du puits en question et de l'épaisseur des différentes couches qu'on a traversées depuis la surface jusqu'à la craie; située à la profondeur de 202 pieds, la profondeur totale du puits étant de 426 pieds; c'est à cette source qu'on puise toute l'eau pour les besoins de la monnaie et de la Tour, eau dont la quantité dépasse 46 gallons par jour. Le poids spécifique de cette eau à 55°F. est de 1,0007. Elle renferme 165 grains de matière solide par gallon impérial, qui consistent en :

Chlorure de sodium	0,550
Sulfate de soude	0,660
Carbonate de soude	0,430
» de chaux	0,170
» de magnésie	0,125
Silice	0,030
Matière organique	trace
Acide phosphorique	trace
Oxyde de fer	trace

178. — Sur les eaux sulfureuses thermales des Pyrénées; par M. Filhol (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 490).

Cette note est extraite d'une lettre adressée par M. Filho, à M. Dumas; elle contient quelques observations que ce chimiste a faites dans le courant de ses recherches sur les eaux sulfureuses, thermales des Pyrénées. Il y indique, entre autres, un procédé qui, dit-il, permettra de contrôler ailleurs, les résultats de l'analyse faite sur les lieux. Voici en quoi il consiste :

« Après avoir dosé, par la méthode ordinaire, la quantité d'acide sulfurique contenue à l'état de sulfate, dans l'eau à analyser, je prends une nouvelle quantité d'eau que je désulfure sur les lieux à l'aide du sulfate de plomb pur; le sulfure de sodium produit ainsi du sulfure de plomb qui se précipite, et du sulfate de soude dans lequel le soufre de l'acide sulfurique est exactement l'équivalent de celui que contenait le sulfure de sodium. Après ce traitement, l'eau

est devenue assez inaltérable pour pouvoir être analysée ailleurs qu'auprès de la source. La désulfuration par le sulfate de plomb se fait d'une manière rapide et complète. »

Nous ferons observer cependant, que rien ne prouve que le sulfate de soude obtenu par la décomposition du sulfure de sodium au moyen du sulfate de plomb, contienne réellement une quantité de soufre équivalente à celui du sulfure de sodium, qui était en dissolution dans l'eau. Ce sulfure a pu se trouver à l'état de sulfhydrate ou de polysulfure.

L'eau sulfureuse prise au *Griffon* laisse précipiter du soufre quand on y verse un excès d'hypochlorite de soude. Si l'on verse de la teinture d'iode dans cette eau on remarque que les premières gouttes n'y produisent point de précipité; M. Filhol s'est assuré qu'on peut, sans troubler l'eau, la mêler avec le tiers de la quantité d'iode qui eût été nécessaire pour en précipiter tout le soufre. L'auteur pense qu'il se forme, dans ce cas, un sulfure S^3Na^2.

179. — Analyse d'une eau minérale sulfureuse; par M. Bromeis (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 115).

Cette source fournit une eau très-sulfurée; elle a pris jour en 1847, sur le penchant occidental du mont Linden près de Hannovre.

Cette eau se trouble à l'air, à 9° C. elle possède une densité de 1,08.

1000 parties renferment :

Carbonate de chaux.............	0,5515
Sulfate »	3,436
» de potasse...........	1,841
Sulfate de soude...............	2,436
Chlorure de sodium............	93,685
Magnésium....................	3,129
Acide carbonique...............	0,670
Hydrogène sulfuré..............	0,070
Silice........................	0,067
Substance bitumineuse..........	0,186
Eau	893,925

180. — Analyse de quelques eaux minérales de la Seine-Inférieure; par M. GIRARDIN (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XV, p. 113).

1 litre d'eau a donné :

	Eau de Rançon.	Eau de la Maréquerie.	Eau de St-Paul.
Résidu sec	0,258	0,345	0,233
Ces résidus étaient composés de :			
Acide carbonique libre	»	0,002	0,001
Silice	trace	0,003	0,002
Carbonate et crénate de fer	0,024	0,094	0,069
» de chaux	0,202	0,079	0,068
» de magnésie	»	0,011	»
Chlorure de calcium	0,011	0,087	0,046
» de magnésium	0,011	0,041	0,028
Sulfate de chaux	0,015	0,012	0,008
» de magnésie	»	0,008	0,006
» de fer	»	0,001	traces
» d'alumine	»	»	traces
Matière organique bitumineuse. Acide crénique et apocrénique.	traces	0,007	0,002
Perte		»	0,003

L'eau de Rançon vient d'une source située dans la vallée de Rançon, près de Caudebec ; les médecins de Rouen la regardent comme aussi active que celle de Forges. (Voyez *Bulletin de l'académie de Médecine*, 1845, t. X, pag. 985).

Les eaux de la Maréquerie et de Saint-Paul sont ferrugineuses ; les sources des premières coulent dans la rue Martainville, et semblent venir de dessous la coupe occidentale du mont Sainte-Catherine. Les sources de Saint-Paul sortent du pied méridional de la même montagne, à l'entrée de Rouen.

M. Girardin a, en vain, recherché le cuivre et l'arsenic dans ces deux eaux

181.—Sur l'eau minérale de Bastennes; par M. O. HENRY (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XIV, p. 609).

L'eau de Bastennes (Landes) est qualifiée de sulfureuse à sa source ; cependant, telle qu'elle a été présentée à M. Henry, elle se trouvait dans un état d'altération très-avancée. L'analyse ci-après, que nous

transcrivons, ne peut donc être considérée exacte que pour les matières salines inaltérables.

1 litre de cette eau a laissé un résidu de $1^{gr},057$, composé de :

Hyposulfite de soude.	0,0139
Iodure de sodium.	traces
Chlorure de sodium.	0,7530
» de magnésium.	0,0120
» de calcium.	0,0270
Carbonate de soude.	0,2410
Matière organique et peroxyde de fer.	0,0100

182. — Nouvelles observations sur la source thermale de Balaruc; par MM. Marcel de Serres et Figuier (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* t. XVI, p. 184).

La source de Balaruc est située à $0^{m},64$ au-dessus du niveau de la Méditerranée. La température de la source, prise à trois époques différentes, n'a pas donné de variations sensibles; elle est toujours restée entre 45° et 45°,5.

Après avoir exposé les analyses qui ont été faites anciennement de cette eau, les auteurs passent à l'exposition de leurs résultats propres.

1 litre d'eau de Balaruc renferme les substances ci-après :

Chlorure de sodium.	6,802
» de magnésium.	1,074
Sulfate de chaux.	0,803
» de potasse.	0,053
Carbonate de chaux.	0,270
» de magnésie.	0,030
Silicate de soude	0,013
Bromure de sodium.	0,003
» de magnésium.	0,032
Oxyde de fer.	trace

Contrairement aux assertions du docteur Rousset, les auteurs n'ont pas trouvé de l'iode dans cette eau minérale.

183. — Sur l'eau minérale de Stadt-Sulza (Weimar); par M. Muller (*Archiv der Pharmacie*, t. CVII, p. 165).

Cette eau est alimentée par trois sources dites Muehlenquelle (I), Kunstgrabenquelle (II) et Leopoldsquelle (III).

1000 parties de la sole renferment :

	(I.)	(II.)	(III.)
Chlorure de sodium....	28,574	26,216	39,416
» de potassium..	0,120	0,110	0,318
» de magnésium.	1,171	0,824	0,274
» d'aluminium. .	trace	trace	trace
» de calcium....	0,840	0,642	0,316
Sulfate de chaux.......	1,714	2,516	1,098
Carbonate »	0,212	0,113	0,175
Sulfate de soude.......	3,755	3,444	1,916
Chlorure de lithium....	trace	»	»
Bromure de magnésium.	»	trace	trace
Iodure de sodium......	»	»	»
Carbonate ferreux......	0,616	0,310	0,417
» de baryte... / Matière organique.....	trace	trace	trace

Chaque source renferme de l'acide carbonique libre.

100 parties des eaux mères contiennent :

Chlorure de sodium................	8,330
» de potassium.............	0,701
» de magnésium............	10,543
Bromure de »	0,210
Iodure de sodium.................	0,192
Sulfate de soude..................	8,816
Chlorure de calcium..............	1,110

184. — Analyse de l'eau minérale des Célestins, à Vichy (Allier); par M. Lefort (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXVI, p. 14).

Cette eau a été mise à jour à la suite du forage d'un puits artésien pratiqué aux environs de la *fontaine des Célestins, à Vichy.*

Cette eau est très-limpide à son point d'émergence, sa saveur est légèrement piquante et alcaline. Le gaz acide carbonique qu'elle

laisse dégager abondamment est appliqué à la fabrication du bicarbonate de soude.

La température de cette eau est de 25°, celle de l'air étant de 20°, et la pression barométrique de 0,740.

Abandonnée à l'air, elle laisse déposer une grande quantité d'ocre, ce qui distingue immédiatement cette eau des autres sources de Vichy, et ce qui la fait ranger parmi les eaux ferro-carbonatées acidules.

Sa densité est de 1,0068.

M. O. Henry a déjà fait l'analyse de cette eau. Voici les résultats qu'il a obtenus : nous les mettons en regard avec ceux de M. Lefort.

1000 grammes d'eau ont donné :

		O. Henry.	Lefort.
Azote		indéterminé	0,12 C.C.
Oxygène		»	0,025
Acide carbonique		0,501	0,519
Bicarbonates anhydres	de soude	4,137	4,461
	de potasse	trace	trace
	de chaux	0,277	0,610
	de magnésie	0,210	0,084
	de strontiane	traces	traces
	de lithine	»	»
	de fer	»	0,031
	de manganèse	»	traces
Sulfates anhydres	de soude	0,170	0,173
	de potasse	0,020	00,78
	de chaux	»	»
Chlorures	de sodium	0,358	0,667
	de potassium	0,022	traces
Iodure et bromures alcalins		traces	»
Phosphate et nitrate		?	»
Silicate de soude		0,120	0,092
» d'alumine		traces	0,017
Arsénite de chaux		»	traces
Fer et manganèse		0,001	»
Crénate de fer		»	peu
Matière organique azotée		traces	traces

Les différences qu'on remarque entre ces deux analyses conduisent M. Lefort à quelques considérations sur les changements qui s'opèrent dans les eaux minérales.

185. — Analyse de l'eau minérale de Krankenheil; par M. Barth (*Journal für prakt. Chemie*, nº XLVII, p. 404).

La source de cette eau minérale possède une température constante de 6° R. Elle vient à jour dans la partie occidentale de la vallée de l'Isar, non loin d'une source sulfureuse également iodée, la source de *Saint-Bernard*. L'eau dont nous transcrivons l'analyse vient de la source de *Jean-Georges* et porte le nom d'eau de Krankenheil.

Cette eau est limpide, incolore, et ne donne pas de dépôt; elle est dénuée d'odeur, sa saveur est fade.

1 litre de cette eau contient :

Sulfate de chaux	0,028
Carbonate de chaux	0,104
» de soude	0,052
Chlorure de sodium	0,462
Iodure »	0,0045
Silice et substance organique	trace

186. — Sur une eau minérale des environs de Halle; par M. Marchand (*Journal für prakt. Chemie*, nº XLVI, p. 427).

Il y a quelques années on découvrit à Doelau près de Halle, un certain nombre de sources, dont l'une surtout fixa l'attention par sa saveur et par son aspect.

Cette eau sourd tout près de la Saale ; elle charrie un sable brun et laisse dégager beaucoup d'acide carbonique. A 6°,6 C. de température atmosphérique, elle accuse 11°,6 C. au thermomètre. Elle est incolore, mais dans peu de temps elle laisse déposer de l'oxyde de fer mêlé de carbonate de chaux et de matières organiques. Elle rougit le tournesol. Sa saveur est aigrelette, saline, et un peu ferrugineuse. Sa densité est de 1,0075 à 12° C.

100 parties de cette eau contiennent :

Chlorure de sodium	0,869
» magnésium	0,004

Iodure de magnésium............. } Bromure de » .... }	trace
Sulfate de potasse..................	0,0050
» de soude..................	0,0380
» de chaux..................	0,0440
Carbonate de chaux...............	0,0010
» ferreux................	0,0020
Silice.........................	0,0030
Acide phosphorique .... } Alumine, lithine................. }	trace
Acide carbonique.................	0,0178

187. — Sur l'eau minérale naturelle de Villecelle; par M. O. Henry. — **Même sujet;** par MM. Fraise, Bernard et Andouard (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XIV, p. 186).

Cette eau a été découverte en 1848 dans le département de l'Hérault; elle est un peu arsénicale et peut se ranger parmi les eaux ferrugineuses alcalino-carbonatées. Sa température naturelle est de 27° C.

Un litre de cette eau contient 1^{gr}, 229 de substances salines.

Les auteurs de l'analyse faite à Villecelle ont ainsi représenté la composition de cette source :

	Acide carbonique soit libre, soit servant à constituer des bicarbonates.		1^{litre},686
	Azote........................		0 ,008
	Carbonate d'ammoniaque.........		traces
Principes fixes 1 gr. 032 milligrammes.	Carbonates....	de magnésie...........	0,072 grammes
		de chaux.............	0,427
		de soude anhydre......	0,367
		de fer avec crénate et apocrénate..........	0,022
		de manganèse.........	0,006
	Sulfates de soude et de chaux...........		0,069
	Chlorure de sodium....................		0,009
	Phosphate d'alumine..................		0,003
	Silice et alumine.....................		0,033
	Principe arsénical (supposé uni à la soude)..		sensible
	Matière organique....................		0,024
			1,032

188. — Analyse de l'eau minérale de Cheltenham; par MM. Abel et Rowney (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, n° LXIX, p. 246).

Les sources minérales dont on fait usage à Cheltenham sont au nombre de quatorze ; leur composition est à peu près la même, aussi les auteurs n'ont-ils pas cru devoir les analyser toutes ; leurs recherches n'ont porté que sur les sources principales ou sur celles qui n'ont pas encore été analysées, ou qui l'ont été à une époque éloignée.

Les nombres que nous allons transcrire ont été obtenus avec l'eau ferrugineuse de *Cambray* (I), les deux sources de *Royal old wells* (II et III) et la source saline de *Pitville* (IV). Cette dernière a déjà été analysée par M. Daniel et par MM. Buckmann et Daubeny, mais les résultats obtenus par ces chimistes sont très-contradictoires.

La source de Cambray est située au nord du Chelt; elle sert depuis 1807 ; la profondeur du puits est de 7 pieds environ, la température de l'eau est de 18° C., celle de l'atmosphère étant de 25° C. L'eau possède une légère réaction alcaline et une odeur d'hydrogène sulfuré entremêlée de substances organiques en décomposition. Densité, 1,001 à 16,5° C. Au sortir de la pompe l'eau est limpide, mais bientôt elle se trouble et laisse déposer de l'oxyde de fer.

La source de Pitville (II) marque 19° 5 au thermomètre centigrade à une température atmosphérique de 14° C. Elle réagit alcalin et répand une odeur sulfureuse. Densité, 1,007 à 15°,5 C.

Source n° 1 de Royal old wells (III). Sa température est de 14° C., celle de l'air étant de 22° C. Sa réaction est faiblement alcaline, sa saveur est salée. Elle possède une odeur sulfureuse assez prononcée. Densité, 1,006 à 15°,5 C.

La source saline n° 4 de Royal old wells (IV) est peu éloignée de la précédente. Le puits a 71 pieds de profondeur ; le thermomètre y marque 14° C. pendant qu'il en accuse 22° C. dans l'air libre. Cette eau répand une légère odeur d'hydrogène sulfuré et possède une faible réaction alcaline.

Les résultats des analyses sont consignés dans le tableau ci-joint.

DÉSIGNATION.	SOURCE FERRUGINEUSE DE CAMBRAY. Grammes sur 100 litres.	SOURCE SALINE DE PITVILLE. Grammes sur 100 litres.	SOURCE SULFUREUSE DE ROYAL OLD WELLS. Grammes sur 100 litres.	SOURCE SALINE DE ROYAL OLD WELLS. Grammes sur 100 litres.
Sulfate de potasse.........	0,683	4,216	traces.	traces.
Chlorure de potassium.....	7,213	»	»	»
Sulfate de soude...........	1,734	161,238	334,366	135,630
Chlorure de sodium	»	687,419	328,268	843,330
Bromure de sodium	»	4,704	»	»
Iodure de sodium..........	5,981	traces.	traces.	»
Carbonate de magnésie. ...	»	28,783	»	»
Chlorure de magnésium....	»	»	75,171	11,429
Bromure de magnésium....	»	»	»	4,376
Iodure de sodium..........	6,232	»	»	0,623
Carbonate de magnésie	»	16,271	2,817	9,718
Chlorure de calcium.......	»	»	13,225	»
Bromure de calcium..	0,797	»	2,896	»
Phosphate de chaux	35,887	traces.	traces.	traces.
Carbonate de chaux	»	11,003	31,544	24,373
Phosphate ferrique	4,134	»	0,262	»
Carbonate ferreux.........	0,954	»	0,857	traces.
Silice....................	0,210	3,965	1,447	3,924
Acide ulmique	0,347	»	»	»
Acide crénique...........	0,014	0,513	24,035	0,476
Matière extractive.........	»	4,999	0,033	25,790
Substances fixes...........	64,186	923,111	814,921	1059,669
Acide carbonique..........	62,459c.c. par litre	58,634c.c. par lit.	117,978c.c. par litre	91,243c.c. par litre
Hydrogène sulfuré.........	traces.	traces.	traces.	traces.

189. — Analyse de l'eau d'un puits artésien; par M. Ragsky (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 220).

A la suite d'un forage pratiqué près de Marienhilf, on obtint une eau qui jouissait de toutes les qualités d'une eau minérale. M. Ragsky en a fait une analyse d'après laquelle 500 grammes renferment les substances ci-après :

Carbonate de chaux.................	0,140
» de magnésie.............	0,005
Sulfate de chaux.....................	0,200
Chlorure de calcium	0,005
» de magnésium.............	0,080
Nitrate de magnésie..................	0,060
» de soude avec un peu de nitrate	
» de potasse.....................	0,050
Carbonate ferreux..................	0,004
Silice..............................	0,005
Matière extractive, alumine..........	
Perte.............................	0,007

Elle contient encore de l'acide carbonique libre, sa densité est de 1,0015.

190. — Sur l'eau minérale de Wattwiller (Haut-Rhin); par M. Poumarède (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XIV, p. 869).

Cette eau est incolore, inodore, transparente, peu sapide et n'exerce que peu d'action sur les couleurs végétales.

Telles qu'elles ont été examinées, cette eau était déjà altérée; car, sur les lieux mêmes, elle est sulfureuse et laisse dégager de l'hydrogène sulfuré.

1000 parties de cette eau renferment en substances minérales :

Sulfate de chaux....................	0,488
» de magnésie................	0,077
Chlorure de sodium..................	0,004
» de magnésium.............	0,021
Alumine et peroxyde de fer..........	0,004
Matière organique non azotée........	0,004
Arsenic (faibles traces).	

191. Analyse de quelques eaux minérales de l'Islande, par M. Bickell (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 290).

Les analyses qui suivent ont été faites avec des eaux que M. Bunsen a recueillies en 1846, dans son excursion en Islande.

N° I. A été puisé dans la source Badhstofa à Reykir. N° II l'a été dans la source Scribla à Reykholt.

1 litre d'eau a donné, pour les substances fixes les résultats ci-après :

	I.	II.
Soufre	0,0036	0,00
Chlore	0,1426	0,0814
Acide carbonique	0,1019	0,0780
» sulfurique	0,0464	0,0549
Silice	0,2373	0,1663
Soude	0,0881	0,0956
Potasse	0,0385	0,0318
Chaux	0,0124	0,0042
Magnésie	0,0211	0,0107

M. Damour a déjà publié une analyse de la source de Badhstofa (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 192). Les résultats s'accordent avec les précédents.

M. Bickell a également analysé les tufs siliceux qui se forment dans ces deux sources ; voici les nombres qu'il a obtenus :

	I.	II.
Silice	91,56	88,26
Acide sulfurique	0,31	2,49
Sesquioxyde de fer	0,18	3,26
Alumine	1,04	0,69
Chaux	0,33	0,29
Magnésie	0,47	traces
Soude	0,19	0,11
Potasse	0,16	0,11
Eau	5,76	4,79

Les deux eaux qui ont été examinées ne renfermant ni fer, ni alumine, M. Bickell pense que ces deux substances, qu'il a trouvées dans le tuf, proviennent de la poussière et du sable amenés par les vents.

192. Composition d'une eau potable de Londres, par M. JOHN MITCHEL (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 359).

Cette eau est celle que fournit la compagnie de « *Hampstead Water-Works.* »

10000 parties de cette eau renferment, en substances solides :

Acide sulfurique	0,975
Chlore	1,566
Acide silicique	0,041
Chaux	0,567
Potasse	0,253
Soude	1,621
Acide phosphorique	0,039
» carbonique	0,694
» crénique	0,024
» apocrénique	0,012
Matière extractive	0,024
Fer et manganèse	traces
Somme	5,816

193. Composition de l'eau de la Tamise, par M. ASHLEY (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, LXXI, p. 360).

100 litres renferment en substances fixes :

Sulfate de potasse	0,385 grammes
» de soude	4,436
Chlorure de sodium	3,389
» de magnésium	0,114
» de calcium	9,963
Carbonate de chaux	11,595
Silice	0,177
Acide phosphorique Alumine	traces
Substances organiques insolubles	6,656
» » solubles	3,340

Acide carbonique libre 27 c.c. 19 par litre.

194. Analyse de quelques eaux jaillissantes, par M. Bouis, père (*Bulletin de la Société agricole, scientifique et littéraire des Pyrénées-Orientales,* 1848).

Les résultats qui suivent sont empruntés à un excellent travail sur les eaux qui arrosent le département des Pyrénées-Orientales; les eaux dont il est question, dans ce Mémoire, sont celles de Bages, Toulouges, Rivesaltes et de Perpignan; elles sont toutes favorablement appliquées aux usages hygiéniques.

M. Bouis donne aussi quelques détails sur les eaux des différentes rivières qui baignent le département et il en conclut que les eaux froides, de source, ou courantes, y sont généralement bonnes en boisson.

Source Fauvelle. Cette source est venue à jour à la suite d'un forage qui est allé à 176 mètres de profondeur, sur la place Saint-Dominique à Perpignan; l'eau de cette source s'élève à 60 centimètres au-dessus du sol; sa température était de 20° C., en 1846; en ce moment, elle est de 21° C. Cette eau est agréable à boire et ne pèse pas sur l'estomac.

Dans deux expériences, faites à des époques différentes, 1 litre de cette eau, a abandonné, pendant 1 heure d'ébullition, un mélange de gaz composé de :

	I.	II.
Oxygène	$4\frac{1}{2}$ c.c.	5
Azote	$17\frac{1}{2}$ c.c.	16
Acide carbonique	15 c.c.	13

Ces différences dans les résultats, l'auteur les a également observées dans d'autres eaux.

Le résidu de 1000 parties de cette eau était composé de :

Carbonate de chaux et de magnésie	0,06
Sulfate de chaux	0,01
» soude	0,03
Chlorure de sodium	0,02
Silice	0,04
Ammoniaque, potasse	traces

Cette source donne 36 litres d'eau par minute.

Eaux jaillissantes de Bages. On a obtenu à Bages, 11 sources

jaillissantes sur une bande de terrain de 1500 mètres de long et de 150 à 200 mètres de large. Ces sources réunies fournissent environ 11 mètres cubes d'eau par minute. Cette eau se prête parfaitement aux usages domestiques, et elle est surtout recherchée pour le lavage du linge, ce qui s'explique par la présence du carbonate de soude.

1000 parties de cette eau contiennent :

Carbonate de soude	0,03
» de chaux et de magnésie	0,01
Sulfate de soude	0,01
Chlorure de sodium	0,03
Silice	0,05
Fer	traces
Matière azotée	»

La présence du carbonate de soude dans l'eau de Bages conduit l'auteur à admettre que la nature du terrain parcouru par chacune de ces eaux était la cause essentielle de leur composition particulière; c'est ce que M. Bouis cherche à démontrer pour les eaux pyrénéennes, dans une série de considérations très-intéressantes, mais qui sont d'un ordre plus spécialement géologique.

CHIMIE ORGANIQUE.

---

195. — Recherches cristallo-chimiques sur les substances organiques congénères; par M. J. Nicklès (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXIX, p. 336, et *Revue scientifique,* t. XXXIV, p. 347).

Dans ce mémoire, on examine les différents cas qui peuvent se présenter en chimie organique sous le rapport du lien qui unit la forme à la composition; on y étudie :

Des sels de même base mais d'acides organiques différents;

Des éthers de même genre mais d'espèce différente;

Des alcaloïdes en présence d'un même acide;

Des alcaloïdes en présence de deux acides différents;

Des acides différents, minéraux et organiques en présence d'un seul alcaloïde organique.

Ne pouvant pas reproduire ici les détails analytiques et cristallographiques, nous nous bornerons à consigner le fait fondamental qui résulte de ces recherches; c'est que *partout où il y a un groupement moléculaire engagé dans des combinaisons organiques analogues, ce groupement se trahit plus ou moins sur la forme cristalline.*

196. — Sur le dosage de l'azote; par M. Mitchell (*Archiv der Pharmacie,* t. CVII, p. 54).

M. Mitchell modifie le procédé de M. Péligot pour le dosage de l'azote (*Annuaire de Chimie,* 1848, p. 212) d'une manière qui ne paraît pas très-heureuse. A la dissolution de sucrate de chaux il substitue une lessive de soude de 1,018 de densité; la burette graduée, qui n'a cessé de rendre de bons services jusqu'ici, est remplacée par l'alcalimètre de Schuster et au lieu du tournesol il emploie une décoction de campêche.

Voilà ce que M. Mitchell appelle « *son procédé.* »

197. — Sur l'analyse de combinaisons organiques chlorées; par M. STAEDELER (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXIX, p. 334).

Quand on brûle unes ubstance organique chlorée avec de l'oxyde de cuivre, on observe fréquemment des erreurs provenant du chlore libre qui s'est condensé dans le tube à chlorure de calcium. Ce chlore libre provient du chlorure de cuivre qui a été formé avec le chlore de la substance organique et le cuivre de l'oxyde, lequel chlorure a été plus tard décomposé par l'oxygène libre avec lequel on achève la combustion.

Pour parer à cet inconvénient, M. Staedeler propose d'introduire dans l'extrémité ouverte du tube à combustion, une spirale formée avec de la tôle mince de cuivre et de maintenir cette spirale au rouge pendant toute la durée de la combustion. Le chlore libre s'unit alors avec le cuivre et on obtient toujours, d'après l'auteur, des résultats exacts, si l'on a soin de ne faire arriver que la quantité d'oxygène strictement nécessaire pour achever la combustion; c'est-à-dire jusqu'à ce que la partie inférieure de la spirale commence à se recouvrir d'une couche d'oxyde.

198. — De l'action du sucre et de l'acide sulfurique sur les substances organiques azotées; par M. SCHULTZE (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 266). — **Même sujet;** par M. F. WILL (*Muller's Archiv,* 1848, p. 502).

M. Pettenkofer a fait connaître, il y a quelques années (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 717), une réaction curieuse qu'il croyait particulière à la bile. Quand on mélange cette dernière avec de l'acide sulfurique et qu'ensuite on ajoute du sucre, on obtient, à l'aide d'une douce chaleur, une couleur d'un beau pourpre.

Prenant cette réaction au pied de la lettre, M. Will, physiologiste d'Erlangen, admit la présence de la bile partout où le sucre et l'acide sulfurique produisaient la coloration que nous venons de mentionner. C'est ainsi que M. Will signale la présence de la bile dans les substances les plus extraordinaires et qui, par une macération et des lavages convenables, avaient dû en être débarrassées. D'après ce physiologiste, il y aurait de la bile dans le blanc d'œuf, dans la caséine; les crustacés, les annélides, les planaires, les polypes et les infusoires seraient infiltrés de bile.

Or, il résulte des recherches de M. Schultze que le réactif de M. Pettenkofer ne peut être appliqué à la recherche de la bile

qu'en l'absence des matières protéiques ; ces matières produisent la même réaction que la bile ; il en est encore de même de la partie liquide de la graisse, l'élaïne.

Si l'on veut appliquer cette propriété aux recherches microchimiques, il faut d'après M. Schultze, opérer de la manière suivante : On étale le tissu qu'on veut examiner sur une lame de verre au milieu d'une goutte de dissolution de sucre, moyennement concentrée ; on ajoute ensuite une ou deux gouttes d'acide sulfurique concentré, soit que l'on verse cet acide immédiatement sur le tissu, soit, et c'est préférable, que l'on dépose l'acide sur le bord de la goutte de glucose. Dans le premier cas, les substances albuminoïdes se colorent au bout de peu de secondes ; dans le second cas, le phénomène tarde un peu plus à se manifester, mais dans les deux cas il se produit une belle couleur rouge qui passe peu à peu au violet et qui disparaît enfin quand la substance a attiré de l'humidité.

Les fibres des muscles et des nerfs bien lavées prennent cette coloration avec la plus grande facilité ; il en est de même du cristallin de l'œil ; les fibres des tendons, les membranes cellulaires et séreuses, dépouillées des substances protéiques par des lavages à l'eau, se comportent différemment : ces tissus se colorent en jaune brunâtre, tandis qu'avant les lavages, ils prenaient une couleur franchement rouge. Le tissu gélatineux des os se comporte de la même manière.

Des gouttelettes d'élaïne retirées de la moelle épinière prennent la coloration rouge ; ici cependant, il est nécessaire d'employer de l'acide sulfurique bien concentré, tandis qu'avec les substances protéiques on peut se contenter d'acide étendu.

Le tissu cartilagineux se colore en jaune rougeâtre tandis que les cellules cartilagineuses prennent une coloration rouge ; et cette réaction doit être considérée comme particulière à ces cellules, puisque l'auteur a opéré sur des cellules complétement privées de substances protéiques.

Les globules du sang, du pus et du mucus prennent également la coloration rouge en présence du réactif de M. Pettenkofer.

Enfin, on trouve encore dans ce cas : les substances analogues à la corne, comme l'épiderme, l'épithélium des membranes muqueuses et séreuses, les cheveux, les plumes, les sabots, la baleine et les écailles de serpent.

Parmi les substances animales qui ne sont pas affectées par ce

réactif, l'auteur cite la soie, la chitine qui constituent la base de l'épiderme et des trachées des insectes, des crustacés et des arachnides, et enfin la cellulose des ascidies.

Il va sans dire que les substances protéiques d'origine végétale se comportent comme leurs analogues du règne animal.

199. — Recherches relatives à l'action du mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique sur les matières organiques; par M. A. Cahours (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXV, p. 5).

Nous devons signaler de nouveau ce travail, dont les principaux résultats ont été précédemment consignés (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 215, et 1849, p. 377). L'auteur donne ici tous les développements désirables : on retrouve dans son mémoire, qui ne comprend pas moins de quarante pages des *Annales*, cette description claire, méthodique et consciencieuse, habituelle à ses recherches.

200. — Sur l'électrolyse des combinaisons organiques; par M. Kolbe (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 257).

M. Kolbe publie les détails des expériences dont il a déjà fait connaître quelques résultats (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 256).

Quand on soumet une dissolution de valérate de potasse à un courant voltaïque, on remarque trois sortes de réaction :

1° d'abord l'acide valérique se décompose en eau, acide carbonique et en valyle qui est un hydrogène carboné particulier :

$$\underbrace{C^{10}H^{10}O^4}_{\text{Acide valérique.}} + O = \underbrace{C^8H^9}_{\text{Valyle.}} + 2CO^2 + HO$$

2° Le valyle lui-même se décompose en ditetryle (C^4H^4) et eau :

$$C^8H^9 + O = 2(C^4H^4) + HO$$

3° Le valyle fixe de l'oxygène et forme de l'oxyde valylique, qui s'unit avec l'acide valérique naissant :

$$C^8H^9 + O + C^{10}H^9O^3 = \underbrace{C^{18}H^{18}O^4}_{\text{Valérate valylique.}}$$

Les deux dernières réactions paraissent marcher parallèlement et

indépendamment l'une de l'autre; cependant M. Kolbe n'a pas déterminé les réactions qui concourent spécialement à chacune d'elles.

L'acide valérique étant mauvais conducteur de l'électricité, M. Kolbe a fait usage de valérate de potasse en dissolution concentrée; le courant voltaïque a été engendré par 4 éléments de Bunsen. Il s'est dégagé du gaz aux deux pôles de la pile et la liqueur se recouvrit de gouttes huileuses d'une odeur éthérée très-agréable et qui étaient insolubles dans la potasse. Les gaz se composent en majeure partie d'hydrogène libre et d'acide carbonique; ils renferment, en outre, un hydrogène carboné, qui communique au mélange gazeux l'odeur qui le caractérise.

Pour savoir à quel pôle se dégage chacun de ces produits, M. Kolbe a séparé les électrodes par une paroi poreuse; de cette manière, il put s'assurer que le pôle négatif ne réunissait que l'hydrogène et un peu de potasse, et que tous les autres produits se dégageaient au pôle positif.

Le liquide huileux possédait les propriétés suivantes: Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il dissout le chlorure de calcium, plus à froid qu'à chaud; l'huile qui a été séchée sur le chlorure de calcium, entre en ébullition à 100° environ; cependant son point d'ébullition ne tarde pas à monter jusqu'à 160°. Les produits qui passent en dernier lieu possèdent une odeur pénétrante qui diffère complétement de celle des liquides qui distillent d'abord. Le carbone diminue à mesure que le point d'ébullition augmente; par contre le liquide devient de plus en plus riche en oxygène.

Le liquide est donc un mélange de deux corps, que M. Kolbe a séparés en faisant bouillir avec une dissolution de potasse dans l'alcool. Le liquide se colore, se trouble et laisse tomber au fond une matière huileuse, qui n'est autre chose qu'une dissolution aqueuse de valérate de potasse.

Si ensuite on étend de beaucoup d'eau le liquide refroidi, il se sépare une huile éthérée dont le point d'ébullition est constant à 108° C. Ce liquide est le valyle C^8H^9; sa densité est 0,694 à 18°C.; celle de sa vapeur est de 4,063.

Le valyle est très-réfractaire aux agents oxydants; il n'est que peu affecté par l'acide nitrique bouillant ou par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique; cependant avec l'acide nitrique fu-

mant, il s'oxyde et constitue une liqueur acide que l'auteur considère comme un mélange d'acide butyrique et d'acide nitrobutyrique.

Le chlore et le brôme l'attaquent sous l'influence des rayons solaires et produisent une série de composés chlorés ou brômés. L'acide se dissout dans le valyle sans l'attaquer ; le soufre est sans action.

M. Kolbe n'a pas isolé l'oxyde valylique, mais il a déduit sa composition des analyses qu'il a faites avec l'huile brute, et comme cette huile ne le renferme pas à l'état libre et que bouillie avec la potasse alcoolique, elle cède une certaine quantité de valérate de potasse, M. Kolbe pense qu'elle contient l'oxyde valylique à l'état de valérate de valyle $C^{10}H^9O^3+C^8H^9O$.

Quant au carbure qui communique son odeur au mélange d'acide carbonique et d'hydrogène qui se produit à la suite de la décomposition du valérate de potasse, ce carbure paraît identique avec celui de M. Faraday, que Berzelius avait appelé ditetryle ; il s'unit au chlore sec, même à l'abri des rayons solaires et forme la combinaison C^8H^8Cl qui bout à 123°.

Cette combinaison chlorée est limpide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. A 18° C. sa densité est de 1,112 ; celle de sa vapeur est de 4,426.

Chauffée avec une dissolution alcoolique de potasse, elle produit du chlorure de potassium et une combinaison volatile qui reste en dissolution dans l'alcool ; l'eau la précipite de sa dissolution.

Indépendamment de ce corps chloré bouillant à 123° C., il se forme toujours, sous l'influence du chlore, d'autres combinaisons plus chlorées et moins volatiles.

Électrolyse de l'acide acétique.

L'analogie de l'acide acétique avec l'acide valérique permet de prévoir que, sous l'influence d'un courant électrique, le premier se décomposera en méthyle et acide carbonique.

$$C^4H^4O^4=C^2H^3+2CO^2+H.$$

C'est en effet ce qui a lieu ; cependant les gaz qui se produisent sont toujours accompagnés d'une petite quantité d'un corps qui est probablement de l'acétate méthylique.

Tous ces gaz apparaissent au pôle positif; au pôle négatif, il se dégage de l'hydrogène pur.

L'auteur considère comme probable que dans cette réaction il se décompose toujours une certaine quantité d'eau.

201. — Sur les moyens d'isoler les radicaux organiques; par M. Frankland (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 171).

La méthode que M. Bunsen a employée pour isoler le cacodyle a ouvert une voie qui promet de beaux résultats à la chimie organique.

Hors une expérience très-peu concluante de M. Lœwig, cette méthode n'a été reprise que dans ces derniers temps (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 310) par MM. Kolbe et Frankland, qui ont étudié l'action du potassium sur l'éther cyanhydrique.

M. Frankland a étendu cette réaction à l'éther iodhydrique, se basant sur la faible affinité que l'iode possède généralement pour les molécules organiques.

Il a commencé son expérience par l'éther iodhydrique qu'il a préparé de la manière suivante :

Dans un vase entouré d'eau à 0°, il plaça 7 parties de phosphore avec 35 parties d'alcool absolu et il ajouta peu à peu 23 parties d'iode. Quand la réaction se fut opérée, on décanta le liquide qu'on fit distiller dans un bain-marie; on lava à différentes reprises le produit de la distillation, puis on ajouta de l'iode jusqu'à ce que le liquide en fût légèrement coloré. On fit sécher sur le chlorure de calcium. Pour débarrasser le liquide de l'eau, de l'iode libre et de l'acide iodhydrique qu'il renfermait encore, il a fallu trois rectifications sur des mélanges de chlorure de calcium, de mercure et d'oxyde de plomb.

A $746^{mm},5$ de pression l'éther ainsi purifié possédait une densité de 1,9464. Le point d'ébullition était à 71°,6 C. si on plaçait la boule thermométrique immédiatement à la surface du liquide; il était, au contraire, à 72,2 C. si la boule plongeait dans le sein du liquide.

Pour mettre l'éther en contact avec différents métaux à une température qui dépasse beaucoup celle de son ébullition, et pour pouvoir en même temps recueillir les gaz qui se dégagent, M. Frankland adopta la disposition suivante :

On prit des tubes de verre de Bohême de 13 millimètres d'épais-

seur environ, de 10 millimètres de diamètre et d'environ 34 centimètres de long; on les ferma par une extrémité au moyen du chalumeau, avec précaution, et de manière à leur conserver partout une égale épaisseur. On introduisit ensuite les métaux granulés, et on étira l'extrémité ouverte de manière à donner à l'effilure l'épaisseur d'une paille. C'est cette partie du tube qu'on recourbe à angle droit. On introduit l'éther dont on connaît le poids; on fait le vide jusqu'à ce que le liquide entre en ébullition; puis, à l'aide du chalumeau, on soude à la naissance du petit tube. L'appareil ainsi privé d'air est tout prêt à être placé dans un bain d'huile.

Action du zinc sur l'éther iodhydrique. En opérant dans les conditions que nous venons de décrire, on remarque que le zinc décompose l'éther iodhydrique à une température qui oscille autour de 150° C.; la décomposition avance rapidement si le métal présente un grande surface. Le zinc et les parois internes du tube se tapissent de cristaux blancs, et il reste un liquide incolore, très-mobile, n'occupant plus que la moitié de l'espace de l'éther employé.

Au bout de deux heures de traitement, on laissa refroidir; après avoir brisé le tube capillaire, il se dégagea un gaz en même temps que le liquide disparut.

La masse cristalline se dissolvit dans l'eau avec une forte effervescence; le gaz qui se dégageait ainsi possédait des propriétés assez semblables à celles du gaz précédent. La dissolution elle-même ne contenait que de l'iodure de zinc et des traces d'éther non décomposé.

Nous passons sur la description des appareils que l'auteur a employés pour recueillir les gaz; cette description demande des figures que nous ne pouvons reproduire ici.

Les gaz furent analysés par le procédé eudiométrique de M. Bunsen.

Il résulte de l'analyse, que le gaz qui se dégage en premier lieu est un mélange de méthyle, d'élaïle et d'éthyle, et comme les deux premiers se développent dans les proportions nécessaires pour former de l'éthyle, M. Frankland considère le fait de la décomposition de l'éther iodhydrique par le zinc comme un simple déplacement de l'éthyle par ce métal.

$$IC^4H^5+Zn=C^4H^5+IZn$$

D'après ce qui précède, l'élaïle et le méthyle ne peuvent provenir que de la décomposition de l'éthyle, en effet :

$$\underbrace{C^4H^5}_{\text{Éthyle.}} = \underbrace{C^2H^2}_{\text{Élaïle.}} + \underbrace{C^2H^3}_{\text{Méthyle.}}$$

l'auteur pense que le méthyle se trouve en combinaison avec l'iodure de zinc, formant ainsi la combinaison cristallisée; c'est en effet du méthyle qui se dégage quand on décompose ces cristaux par l'eau.

L'éthyle pur est un gaz incolore doué d'une odeur légèrement éthérée, que l'auteur attribue à une substance étrangère. Il brûle avec une flamme très-éclairante. Sa densité est de 2,00394.

Il résiste à une température de — 18° C., quand il est mélangé avec du méthyle, mais sous une pression de 2 $\frac{1}{4}$ atmosphères il se liquéfie déjà à + 3° C. pour reprendre son état gazeux dès que la pression a cessé.

Insoluble dans l'eau, il est très-soluble dans l'alcool. A une température de 14°,2 C. et sous une pression de $744^{mm},8$, 1 volume d'alcool absolu en absorbe 18,13 volumes. En versant quelques gouttes d'eau dans cette dissolution, le liquide devient laiteux et le gaz ne tarde pas à se dégager.

L'acide sulfurique fumant est sans action sur l'éthyle; l'acide nitrique concentré et l'acide chromique ne le modifient pas sensiblement. Le soufre et l'iode ne s'y unissent pas, même quand on chauffe. Le soufre le décompose; il se forme de l'hydrogène sulfuré, et il se dépose du charbon dès que la température approche du rouge.

Mêlé à un demi-volume d'oxygène et dirigé sur l'éponge de platine, il ne se modifie pas à la température ordinaire; à une chaleur légère, l'éponge devient rouge, il se dépose un peu de charbon, il se forme de l'eau et un gaz, probablement du gaz des marais.

L'éthyle n'est pas absorbé par le perchlorure d'antimoine, même quand on fait intervenir les rayons solaires. Le chlore n'agit pas dans l'obscurité, mais à la lumière diffuse il y a décomposition immédiate; le volume diminue et il se forme un liquide incolore.

Le brôme n'agit que sous l'influence des rayons solaires et d'une légère chaleur.

Action du zinc sur l'éther iodhydrique en présence de l'eau.

En enfermant dans un tube un mélange de parties égales d'éther iodhydrique et d'eau avec du zinc et en chauffant, on remarque

que la décomposition est beaucoup plus rapide qu'avec l'éther anhydre. Au bout de deux heures, on retire le tube du bain ; le liquide qu'il contenait s'épaissit et ne tarde pas à se prendre en masse blanche et amorphe.

En ouvrant la pointe dans de l'eau contenant du sulfure de calcium, il se dégagea avec violence une grande quantité de gaz, qui a été reconnu pour du méthyle, identique avec celui qui se forme durant la décomposition de l'éther cyanhydrique par le potassium ou par l'électrolyse de l'acide acétique (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 310).

Le méthyle a supporté une pression de 20 atmosphères sans changer d'état.

La masse saline blanche qui resta dans le tube possédait une forte odeur éthérée ; néanmoins elle ne consistait qu'en iodure de zinc basique.

L'équation suivante fait comprendre la décomposition dont nous nous occupons.

$$C^4H^5I + HO + 2Zn = 2(C^2H^3) + IZn + ZnO.$$

M. Frankland s'est du reste assuré que l'eau se décompose durant cette réaction et qu'il ne se dégage pas d'élaïle.

On a donc là un moyen bien simple pour se préparer du méthylène, puisqu'un seul tube des dimensions indiquées plus haut suffit déjà pour fournir 300 c.c. de gaz.

Pour se préserver des explosions possibles, M. Frankland entoure son appareil d'une cage en bois, ouverte par derrière et munie par devant d'une vitre double qui permet de surveiller la marche de l'opération. La quantité d'éther iodhydrique appropriée aux tubes de la dimension indiquée ne doit pas dépasser $3^{gr},5$ et la température doit être de 180°.

Action du zinc sur un mélange d'acide iodhydrique et d'alcool.

Si, dans l'expérience qui précède, on remplace l'eau par de l'alcool absolu, on obtient presque la même quantité de gaz méthyle, le résidu renferme de l'éther ordinaire et ne fournit plus de gaz au contact de l'eau.

M. Frankland interprète la réaction par la formule suivante :

$$C^4H^5I + C^4H^5O,HO + 2Zn = 2(C^2H^3) + C^4H^5O + ZnO,ZnI.$$

Action du zinc sur l'éther iodhydrique et l'éther.

Un mélange formé de volumes égaux d'éther et d'éther iodhydrique, chauffé avec du zinc à 150° C. fournit une masse huileuse qui ne fournit pas beaucoup de gaz ; mais quand on vient à traiter la masse par l'eau le dégagement devient très-abondant.

Le gaz consiste en élaïle, en méthyle et en éthyle.

A tout ce qui précède M. Frankland ajoute les faits suivants :

A 150° ou 200°, le plomb, le cuivre et le mercure ne décomposent que fort peu d'éther iodhydrique. Mais l'arsenic agit rapidement vers 160° C. en formant un liquide rouge de sang, qui se prend par le refroidissement en beaux cristaux, consistant sans doute en iodure d'arsenic (I^3As). Après l'opération, le tube ne renferme pas de gaz et la masse cristalline ne fournit pas de gaz au contact de l'eau. L'arsenic qui reste pour résidu possède un superbe éclat métallique.

L'étain agit à peu près à la même température que l'arsenic, et l'iodure liquide qui se forme devient cristallin par le refroidissement. Il ne se produit aucun gaz ni pendant qu'on ouvre le tube, ni quand on en projette le contenu dans l'eau.

Le potassium décompose facilement l'éther iodhydrique à une température de 130° C., et les produits de décomposition sont les mêmes que ceux qu'on obtient avec le zinc. Toutefois, les gaz contiennent toujours un peu d'hydrogène, provenant sans doute de l'hydrate de potasse qui recouvre toujours plus ou moins le potassium.

202. — Sur une nouvelle série de substances organiques renfermant des métaux, du phosphore, etc.; par M. FRANKLAND (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 213).

L'éther iodhydrique de l'esprit de bois se comporte jusqu'à certain point comme l'éther correspondant de l'alcool, quand on le chauffé dans le vide avec le zinc. Il se produit du méthyle ; mais un fait particulier qu'on n'a pu remarquer dans les réactions signalées plus haut c'est que le résidu cristallin qui se forme dans cette circonstance se dissout dans l'eau avec flamme en développant du gaz des marais.

En soumettant ce résidu à la distillation dans un appareil rempli d'hydrogène, il passe un liquide incolore d'une odeur extrêmement repoussante. Ce liquide est spontanément inflammable au con-

tact de l'air ou de l'oxygène, et il brûle avec une flamme bleuâtre, brillante, en produisant un épais nuage d'oxyde de zinc.

La vapeur de ce liquide ne s'enflamme pas spontanément quand elle est mêlée avec du gaz des marais ou du méthyle, mais quand on la chauffe elle produit la flamme déjà signalée, laquelle flamme abandonne un dépôt noir de zinc métallique entouré d'un cercle d'oxyde, quand on interpose un corps froid. Ces taches métalliques se distinguent aisément des taches arsénicales; car elles se dissolvent rapidement dans l'acide chlorhydrique.

Les vapeurs de ce corps paraissent être très-vénéneuses; elles irritent le système nerveux d'une manière toute spéciale.

Ce liquide décompose l'eau avec la même énergie que le potassium, au point que le tube qui le renferme s'échauffe jusqu'au rouge, même dans l'eau. Les produits de la décomposition consistent en oxyde de zinc et en gaz des marais, dans le rapport de 1 : 2, d'où il résulte que le liquide en question est formé de 1 équivalent de méthyle et de 1 équivalent de zinc, car

$$C^2H^3Zn + HO = ZnO + 2(CH^2).$$

Au reste cette composition a été contrôlée par l'analyse directe.

M. Frankland propose pour ce corps le nom de *Méthyle zinké* (zink methyl).

Avec l'iodure d'éthyle il se forme une combinaison correspondante. Cet *éthyle zinké* est moins volatil que le précédent, et, en présence de l'eau, il fournit de l'oxyde de zinc et du méthyle :

$$C^4H^5Zn + HO = ZnO + 2(C^2H^3).$$

On s'explique maintenant l'action que l'eau exerce sur le résidu cristallin dont il a été question, page 297.

Il est donc probable que dans l'action de l'étain et de l'arsenic il se forme des corps analogues au cacodyle. Le produit obtenu avec l'arsenic possède en effet une odeur repoussante qui rappelle le cacodyle.

Les éthers iodhydriques dont il vient d'être question se décomposent rapidement par le phosphore, et comme il ne se dégage pas de gaz, il est probable qu'il se produit ainsi une série de bases phosphorées analogues à celles découvertes par M. Paul Thénard.

M. Frankland poursuit ses recherches; il croit pouvoir annoncer

que les combinaisons qu'il a obtenues se combinent directement avec l'oxygène, le chlore, etc.

En résumé, voici les formules des combinaisons qu'il a obtenues et analysées :

$$(C^2H^3)Zn;(C^4H^5)Zn$$
$$(C^2H^3)2As$$
$$(C^2H^3)3Ph$$

203. — Note relative à l'action de la lumière sur le bleu de Prusse exposé dans le vide; par M. Chevreul (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXIX, p. 294).

L'auteur a pris au sérieux l'idée qu'il eut, il y a vingt ans environ, de comparer les êtres vivants à une étoffe teinte en bleu de Prusse. Il y revient aujourd'hui avec une satisfaction un peu prolongée, et il exprime, en outre, la crainte que le tissu n'ait contribué aux phénomènes de coloration et de décoloration qu'il avait observés. Il a cette fois appliqué son bleu de Prusse sur de la porcelaine, et les phénomènes ont été les mêmes. M. Chevreul les résume en disant :

1° Que, sous l'influence du soleil, le bleu de Prusse, dans le vide, perd sa couleur bleue en perdant du cyanogène ou de l'acide cyanhydrique ;

2° Qu'il reprend sa couleur bleue instantanément sous l'influence du gaz oxygène absolument sec ;

3° Que dans cette coloration il se produit une quantité de peroxyde de fer correspondante à la quantité de fer décyanuré, peroxyde qu'on peut dissoudre dans l'acide chlorhydrique ;

4° Qu'il reste à expliquer pourquoi le bleu de Prusse fixé sur le coton et la soie peut être décoloré en perdant du cyanogène ou de l'acide cyanhydrique, et recoloré sous l'influence de l'oxygène jusqu'à cinq fois, sans paraître altéré dans sa couleur, et sans qu'alors il cède de quantité notable de peroxyde de fer à l'acide chlorhydrique.

204. — Sur les platinocyanures; par M. Quadrat (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXX, p. 300).

M. Quadrat décrit quelques platinocyanures nouveaux, mais il ne s'est pas donné la peine de mettre un peu d'ordre dans ces combinaisons $(C^2Az)+Pt^5M^6$, auxquelles il a, dans le temps, consacré

un long mémoire pour mettre, plus tard, leur existence en doute : ce doute était bien justifié depuis les expériences de M. Laurent (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 234). Aujourd'hui M. Quasdrat paraît les admettre de nouveau, mais sans y insister longuement, il passe à la description de quelques platinocyanures d'une composition plus simple. Le plus souvent, il se borne à donner les résultats analytiques.

Il représente le *platinocyanure* de *potassium* par la formule

$$2(C^2Az)Pt,K.$$

Il donne la même formule au platinocyanure de sodium, qu'il prépare en faisant bouillir du platinocyanure de cuivre dans un excès de carbonate de soude ; après une évaporation convenable, il se dépose de gros prismes obliques, le plus souvent réduits à l'état tabulaire.

Ces cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Les dissolutions donnent avec le nitrate mercureux un précipité orangé.

Le *sel de chaux* $2(C^2Az)Pt,Ca$. Quand on fait bouillir le sel de cuivre avec de l'eau de chaux on éloigne l'excès de chaux vive à l'aide d'un courant d'acide carbonique. Après l'évaporation, le sel cristallise en aiguilles rhomboïdales, obliques ; elles sont douées du remarquable trichroïsme du sel de baryte ; jaunes et vertes par transmission, elles paraissent bleuâtres, vues par réflexion.

Avec le chlorure de calcium en excès, ce sel donne des prismes brillants, dichroïques, formés de platinocyanure et de chlorure de calcium.

Le *platinocyanure de baryum* $2(C^2Az)+Pt,Ba$, s'obtient comme le précédent ; il constitue des prismes rhomboïdaux, obliques, d'un jaune citron, solubles dans l'eau et contenant 15,3 p. 100 d'eau.

Le *sel de magnésie* $2(C^2Az)+Pt,Mg$ se présente en cristaux rouges, solubles dans l'alcool.

Sel d'ammonium. L'acide platinocyanhydrique jaunit pour peu qu'il soit en contact avec de l'ammoniaque. Quand on fait arriver de l'ammoniaque sèche sur un excès de cet acide desséché à 100°, on observe immédiatement une coloration jaune qu'un excès d'ammoniaque détruit de nouveau ; la combinaison devient blanche, mais, par l'exposition à l'air, elle jaunit de nouveau, en perdant de l'ammoniaque.

En faisant un mélange de dissolutions de platinocyanure de potassium et de sulfate d'ammoniaque, évaporant à siccité et épuisant le

résidu par l'alcool, on obtient des cristaux prismatiques incolores, qui jaunissent à l'air en perdant de l'ammoniaque et qui reprennent leur couleur primitive quand on les place dans une atmosphère d'ammoniaque.

Le *platinocyanure de cuivre* $2(C^2Az)Pt,Cu$ se précipite quand on verse du sel de potasse dans le sulfate de cuivre; c'est une poudre jaune verdâtre soluble dans l'ammoniaque, qui abandonne ensuite de beaux cristaux bleus, d'une combinaison ammoniacale.

Il existe encore une autre combinaison de ce genre; elle se présente en aiguilles fines, bleues, moins riches en ammoniaque que la précédente.

M. Quadrat termine en annonçant qu'il a obtenu un nouveau sel en faisant arriver du chlore dans le platino-cyanure de potassium.

205. — Sur le précipité que l'acétate basique de plomb produit dans les cyanures solubles; par M. Erlenmayer (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVIII, p. 356).

L'auteur rejette la formule $C^2AzPb,PbO+HO$ que M. Kugler a donnée au précipité qui se forme quand on verse de l'acétate basique de plomb dans des cyanures solubles (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 302); à sa place il propose la formule $2PbO+C^2AzPb$, qu'il a déduite des résultats analytiques obtenus avec trois échantillons provenant de préparations différentes.

Dans ces préparations il s'est attaché à opérer, autant que possible, à l'abri de l'acide carbonique de l'air, car il avait remarqué que le précipité de cyanure absorbe cet acide avec énergie. Voici la marche qu'il a suivie.

Il versa de l'acide cyanhydrique pur dans une dissolution d'acétate neutre de plomb; dans ce mélange, parfaitement limpide, il versa de l'ammoniaque exempte d'acide carbonique, ce qui produisit un précipité blanc assez lourd; le ballon dans lequel la précipitation fut opérée, fut ensuite rempli d'eau froide préalablement dépouillée d'air par l'ébullition, et on boucha hermétiquement; quand le précipité s'était bien réuni, on décanta l'eau limpide et on recommença le lavage jusqu'à ce que le liquide ne renfermât plus de plomb. Ce précipité jaunit pendant les lavages; après l'avoir introduit dans un filtre couvert, on laissa égoutter le précipité autant que possible, puis on l'étala sur des verres de montre qu'on

plaça sur l'acide sulfurique et la chaux vive. Le produit bien desséché possédait toujours une forte odeur d'acide cyanhydrique.

Dans une autre préparation, on a employé de l'alcool partout où, précédemment, on s'était servi de l'eau.

Enfin un troisième produit fut obtenu, en remplaçant l'ammoniaque par une dissolution alcoolique de potasse caustique.

Les trois produits ont donné les mêmes nombres à l'analyse,

Le cyanure se dissout dans une lessive de soude, en laissant déposer de l'oxyde de plomb; l'acide nitrique le dissout en dégageant de l'acide cyanhydrique.

M. Erlenmayer insiste sur la non-précipitation de l'acétate de plomb par l'acide cyanhydrique, car plusieurs auteurs prétendent le contraire; il n'a jamais réussi à obtenir de précipité dans ces circonstances; il n'en a même pas obtenu avec l'acide cyanhydrique et l'acétate de plomb basique.

206. — Sur le sulfocyanure de benzoïle et ses produits de décomposition; par M. QUADRAT (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXXI, p. 13).

En mélangeant du sulfure de carbone et de l'ammoniaque avec de l'essence d'amandes amères, brute ou rectifiée, il se forme deux couches de liquide, dont l'inférieure est exclusivement formée d'essence d'amandes amères. Cependant, au point de contact de l'essence avec l'autre couche, il se produit une coloration rouge due à la formation du sel de Zeise. Peu à peu cette coloration se transmet à travers toute la couche supérieure, qui se recouvre en même temps d'un corps résineux jaune.

Quand on verse un acide dans le liquide rouge, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et il se dépose une nouvelle portion de ce corps résinoïde qui est soluble dans la potasse caustique. La couche inférieure devient laiteuse, et au bout de 2 ou 3 jours, il se forme de petits cristaux qui deviennent très-nets par un repos prolongé. Cependant il faut éviter de laisser ces cristaux trop longtemps en contact avec les eaux mères, de peur qu'ils ne disparaissent de nouveau; l'essence d'amandes amères se comporte, dans ce cas, comme les eaux mères.

Les cristaux sont incolores et solubles dans l'alcool et dans l'éther, toutefois en se décomposant; par l'évaporation, la dissolution éthérée laisse déposer des aiguilles fines qui, exposées à l'air, se colorent en

jaune, en développant une odeur particulière ; elles possèdent une saveur amère et se décomposent rapidement à 100°.

L'analyse de ces aiguilles conduit à la formule :

$$C^{16}AzH^{5}S^{2}$$

qui est la combinaison cyanurée du composé $C^{14}H^{5}O^{2}$ (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 473), dans lequel le soufre est remplacé par l'oxygène ; aussi M. Quadrat nomme-t-il cette combinaison sulfocyanure de benzoïle.

D'ailleurs la constitution qu'il attribue à ce corps lui semble justifiée par le fait suivant : En mettant ce corps en contact avec une dissolution de perchlorure de fer, la liqueur devient rouge de sang, et abandonne, à la distillation, un liquide huileux. La coloration rouge est due à du sulfocyanure de fer, et l'huile n'est autre chose que de l'essence d'amandes amères.

$$3(C^{16}H^{5}AzS^{2})+Cl^{3}Fe^{2}+6HO=3(S^{2}C^{2}Az)+Fe^{2},3(C^{14}H^{6}O^{2})+3ClH.$$

En faisant bouillir le sulfocyanure de benzoyle avec de l'alcool presque anhydre, il se dégage du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'acide carbonique, et en même temps la liqueur se colore en jaune. Par le refroidissement, il se dépose des lamelles blanches qu'on lave avec de l'alcool.

Ces lamelles sont composées d'après la formule

$$C^{56}H^{24}Az^{2}S^{5}.$$

Elles dérivent du sulfocyanure de benzoyle par l'équation

$$4(C^{16}H^{5}AzS^{2})+12HO+O^{4}=C^{56}H^{24}Az^{2}S^{5}+2AzH^{3}+2SH+8CO^{2}+S.$$

Le soufre libre reste en dissolution à la faveur du sulfhydrate d'ammoniaque.

On a constaté, par des expériences directes, qu'il se fixe de l'oxygène pendant que cette réaction a lieu.

M. Quadrat interprète la constitution de ce corps en le représentant par

$$2(C^{14}H^{5}+AzH^{2}S^{2})+2(C^{14}H^{5})+S.$$

$C^{14}H^{5}+AzH^{2}S^{2}$ est de la benzamide dont l'oxygène est rem-

placé par le soufre. Quant aux produits gazeux qui accompagnent la décomposition, l'auteur a constaté leur présence en les faisant passer dans une dissolution de sulfate de fer d'abord, puis dans de l'eau de baryte.

Quand on verse, jusqu'à ce qu'il y ait trouble, de l'eau dans une dissolution chaude de sulfocyanure de benzoyle, faite avec de l'alcool à 40° additionné d'ammoniaque, il se dépose bientôt une poudre cristalline qu'il est difficile de séparer des eaux mères. Insoluble dans l'eau, elle se décompose dans la dissolution alcoolique, aussi ne peut-on pas la purifier par cristallisation.

La formule que l'auteur attribue à ce composé, ne le cède pas à la précédente en complication; la voici :

$$C^{56}Az^{2}H^{26}S^{5}$$

En soumettant le sulfocyanure à la distillation, dans une cornue placée dans un bain d'huile, il entre en fusion, se boursoufle; à 120°, il se dégage du sulfure de carbone, de l'ammoniaque et de l'essence d'amandes amères; en réagissant les uns sur les autres, ces corps ne tardent pas à colorer le liquide en rouge et à produire le sel de Zeise. On remarque aussi l'odeur de la benzène.

Vers 150°, le résidu jaunâtre se liquéfie, les gaz cessent de se dégager, et le liquide exige une température de 210 à 220° pour entrer en ébullition. Le peu de matière qui passe, se concrète dans le col de la cornue, en formant de fines aiguilles. Si alors on supprime la chaleur, la masse restante constitue un corps jaunâtre, résinoïde, dans lequel on remarque des aiguilles fines.

L'alcool à 40° sépare ce résidu en deux corps; il en dissout un; le corps insoluble bien lavé se présente en masse cristalline insoluble dans l'eau et très-peu soluble dans l'alcool. Il ne se décompose pas à 100°, et n'éprouve aucune action de la part de l'acide nitrique.

Ce corps, $C^{15}AzH^{5}$, possède des propriétés analogues à l'azotide benzoïlique $C^{14}AzH^{5}$, découvert par M. Laurent. Le liquide qui a servi à purifier cette substance, abandonne des cristaux quand on l'étend d'eau. Lavé avec de l'alcool faible, et comprimé entre des doubles de papier, il fournit une masse jaune, résineuse, qu'il est difficile d'obtenir pure.

207. — Action de l'ammoniaque sur le chloroplatinate d'ammoniaque; par MM. Laurent et Gerhardt (*Revue scientifique*, t. III, 3e série, p. 113).

Les auteurs ont cherché à connaître la nature de la réaction qui se produit quand on dissout dans l'ammoniaque le chloroplatinate d'ammoniaque. Ils ont précipité de la liqueur par une addition d'alcool, des flocons blancs, qu'ils ont eu soin de laver à l'alcool bouillant pour en séparer tout le sel ammoniac produit; ces flocons se dessèchent en une masse résineuse d'un jaune pâle, fort soluble dans l'eau.

Séchée à + 160°, cette substance paraît contenir

$$PtCl, AzH^2 + AzH^3.$$

C'est toutefois une composition dont les auteurs ne paraissent pas très-certains.

Ils ont constaté que la solution de cette matière précipite en blanc l'oxalate, le sulfate et le carbonate d'ammoniaque.

208. — Action de l'ammoniaque sur un des produits d'oxydation des xanthates; par M. Debus (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXII, p. 1).

Ce produit d'oxydation est celui que M. Desains a obtenu en traitant le xanthate de potasse par l'iode (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 388).

M. Debus s'est procuré cette combinaison au moyen du xanthate de plomb; ce dernier fut préparé ainsi qu'il suit : On prend une dissolution alcoolique de potasse à laquelle on ajoute une quantité correspondante de bisulfure de carbone et d'hydrate de plomb, et on laisse le tout en contact pendant six à huit heures en agitant de temps à autre. Au bout de ce temps, il s'est formé du sulfure de plomb mêlé de cristaux de xanthate de plomb. Après avoir séparé la partie liquide, on y verse de l'eau tant qu'il se forme un trouble. Au bout de quelques minutes, le liquide devient limpide, et il se sépare des aiguilles de xanthate de plomb. Les eaux mères évaporées donnent un résidu formé de sulfure de potassium, de dithionite, de carbonate et de sulfocarbonate de potasse.

Le xanthate de plomb est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; au contact de l'eau bouillante il se décompose en sulfure de plomb,

sulfure d'éthyle et en un acide, probablement l'acide dithionique. L'acide nitrique faible produit avec ce sel une espèce de corps gras, et du sulfate de plomb. La potasse, le chromate de potasse, le protochlorure d'étain produisent des réactions qui n'ont pas été approfondies.

Les cristaux de xanthate de plomb sont anhydres.

Pour décomposer convenablement ce sel par l'iode, on le délaye dans l'esprit-de-vin et on introduit dans ce mélange peu à peu de l'iode jusqu'à ce que le liquide persiste à conserver une couleur brune ; on enlève l'excès d'iode au moyen d'un peu de xanthate de plomb. Le liquide limpide est ensuite séparé de l'iodure de plomb formé, étendu de son volume d'eau et maintenu, pendant dix à douze heures, à une température d'environ 12°. Pendant ce temps, le produit d'oxydation, que M. Debus appelle *bioxysulfocarbonate d'éthyle*, s'est séparé en petits prismes blancs contenant un peu d'iodure de plomb dont on peut les débarrasser par des cristallisations.

Si on veut préparer ce produit au moyen du xanthate de potasse, on peut étendre le liquide alcoolique d'eau, immédiatement après qu'il a été traité par l'iode, et laisser le tout en contact à la température indiquée.

Le bioxysulfocarbonate d'éthyle possède une saveur caustique ; il fond à 28°, ne se concrète qu'au bout de quelques heures et même il ne cristallise plus du tout quand on l'a chauffé à 100 ou 120° ; c'est ce qui explique pourquoi, dans la préparation au moyen du xanthate de potasse, on n'obtient pas de produit cristallisé quand on introduit rapidement l'iode dans la dissolution alcoolique ; car alors le liquide s'échauffe sensiblement.

Cette substance se dissout facilement dans l'éther et dans l'alcool anhydre ; cependant sa solubilité diminue à mesure que l'alcool devient plus aqueux.

En faisant arriver un courant d'ammoniaque dans une dissolution alcoolique de bioxysulfocarbonate d'éthyle, le liquide s'échauffe, se trouble, et il se dépose de longues aiguilles de soufre ; dès que le soufre n'augmente plus, on filtre et on fait évaporer dans le vide. Il se forme de petites aiguilles effleuries de xanthate d'ammoniaque baignées d'une huile à odeur alliacée qui se solidifie, au bout de quelque temps, en tables rhomboïdales que l'auteur représente par :

$$C^6AzH^7O^2S^2$$

et qu'il nomme *xanthogénamide*.

On l'obtient pure en faisant dissoudre ces cristaux dans très-peu d'alcool et abandonnant ensuite la liqueur à l'évaporation lente.

La xanthogénamide se produit encore quand on fait digérer du bioxysulfocarbonate d'éthyle avec une dissolution d'ammoniaque ; si on prolonge le contact des substances, la réaction va plus loin et à la place du xanthate d'ammoniaque on voit apparaître un produit de décomposition de ce sel, le sulfocyanure d'ammonium.

La xanthogénamide cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, fusibles vers 36° et solubles en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Ces dissolutions sont neutres et ne sont pas précipitées par le nitrate d'argent, l'acétate de plomb, le sulfate de cuivre et les sels de baryte, mais les bichlorures de mercure et de platine y produisent d'abondants précipités. Les oxydes de mercure, de plomb et d'argent forment avec elle des sulfures et une matière volatile, irritant vivement les yeux et possédant une odeur qui rappelle l'acroléine.

Si après cette décomposition on distille le liquide qui en provient, il se dégage avec le dissolvant employé un corps neutre qu'on n'a pu isoler. Le résidu de la cornue contient une faible quantité d'un sel ammoniacal, probablement du cyanate.

L'acide sulfurique n'altère la xanthogénamide qu'au bout de quelque temps ; il se dégage de l'acide sulfureux et il se produit un acide qui n'est pas précipité par les sels de chaux, de cuivre, de plomb, de mercure ou d'argent.

L'acide nitrique attaque vivement la xanthogénamide ; après l'évaporation de la liqueur, on obtient de l'acide sulfurique et un autre acide qui n'a pas été examiné. La potasse et la baryte la décomposent en alcool et en acide sulfocyanhydrique ; avec l'ammoniaque à 150° elle donne de l'acide carbonique, de l'acide sulfocyanhydrique et des combinaisons volatiles analogues au mercaptan.

Quand on verse du bichlorure de platine dans une dissolution alcoolique de xanthogénamide, il se sépare, au bout de quelques minutes, une poudre cristalline. Quelques jours après, les eaux mères laissent déposer des lamelles.

La poudre et les lamelles sont une même substance, de composition fort compliquée, dont la formule brute est la suivante :

$$C^{12}Az^2H^{14}S^4O^4Cl^3Pt^2.$$

Cette formule a été calculée d'après les analyses faites avec la poudre cristalline ; les lamelles sont moins pures que cette dernière.

Cette combinaison est insoluble dans l'alcool, l'éther et l'eau. L'acide sulfurique concentré n'agit pas à froid ; la potasse, les acides nitrique et chlorhydrique sont sans action, mais l'eau régale la dissout parfaitement.

A 120°, elle se décompose en produisant une huile fétide.

Le précipité obtenu par la xanthogénamide et le bichlorure de mercure renferme 12 équivalents de mercure pour 1 équivalent de carbone.

Produits de décomposition de la xanthogénamide par l'hydrate de baryte. — On a fait bouillir la xanthogénamide avec de l'eau de baryte, dans une cornue disposée de manière à faire retomber sur le mélange les produits volatils condensés. Le traitement a duré plusieurs heures. Au commencement on observe un fort dégagement d'ammoniaque qui se ralentit vers la fin.

Les produits de la réaction étaient contenus dans le résidu, car outre l'ammoniaque, il ne s'est volatilisé que de l'esprit-de-vin. Le liquide de la cornue fut donc traité par un courant d'acide carbonique pour éliminer la baryte libre, puis on l'évapora au bain-marie. Le résultat consistait dans un sel cristallin, déliquescent de sulfocyanure de baryum.

Soumise à la distillation dans un bain d'huile, la xanthogénamide est entrée en décomposition vers 110° ; mais l'ébullition n'a commencé à se manifester que vers 175°, et il s'est dégagé un liquide incolore, doué d'une odeur désagréable rappelant le mercaptan ; ce liquide a donné avec le bichlorure de mercure un volumineux précipité qui est devenu cristallin après un contact prolongé avec les eaux mères. La composition de cette subtance est la suivante :

$$C^4H^5S^2ClHg^2$$

que l'auteur traduit par la formule

$$C^4H^5S,SHg+ClHg,$$

ce qui signifie une combinaison de mercaptide mercurique avec du bichlorure de mercure.

Ce composé est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'acide

nitrique l'attaque à peine. La potasse le décompose faiblement. Chauffé dans un tube il abandonne un liquide éthéré.

Le résidu qui se trouve dans la cornue où l'on a décomposé la xanthogénamide est de l'acide cyanurique ; l'auteur s'en est assuré par l'analyse ; il a obtenu le cyanurate d'argent tribasique, qui a été décrit par M. Woehler (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 236).

209. — Alcool préparé au moyen du jus des baies de sorbier (Sorbus aucuparia) ; par M. Liebig (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 120).

En vue de préparer de l'acide malique, M. Liebig fit récolter une quantité considérable de baies de sorbier. Il arriva un jour que le jus de ces baies passa à une fermentation alcoolique tout à fait régulière ; la température était la moyenne.

Le liquide fermenté fournit, à la distillation, une eau-de-vie d'une saveur parfaitement pure, qui ne se distingua que difficilement de l'eau-de-vie préparée avec les cerises fermentées.

D'après cela, les baies de sorbier doivent contenir une grande quantité de sucre, car l'eau-de-vie obtenue contenant 50 pour 100 d'alcool absolu, s'élevait à près de 4 pour 100 du volume du jus.

Vers la fin de la rectification de l'eau-de-vie, il passa un liquide laiteux qui fournit, au bout de quelques jours, des cristaux constituant un stéaroptène qu'on n'a pas examiné.

Le jus fermenté a produit autant de malate de chaux que le jus non fermenté, ce qui prouve que l'acide malique ne s'est pas modifié durant la fermentation.

Dans l'Allemagne septentrionale, on applique fréquemment les baies de sorbier à la fabrication de l'eau-de-vie. M. Liebig pense, sans toutefois motiver son opinion, qu'en ajoutant simplement du jus de sorbier à la trempe, on évitera la formation de l'huile de pommes de terre ; on pourrait, par conséquent, retirer des pommes de terre une eau-de-vie de meilleure qualité, sans nuire pour cela au résidu et l'empêcher d'être appliqué à l'alimentation du bétail.

Dans tous les cas, il est bon de laisser mûrir complétement les baies.

210. — De la fabrication de l'éther ; par M. Soubeiran (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XXVI, p. 321).

Ce travail est surtout consacré à la description d'un appareil dont la disposition serait très-favorable pour préparer l'éther en grand ;

nous y remarquons en outre ce fait que si l'on atteint la température de 140°, il se fait pendant tout le cours de l'opération un dégagement constant et abondant d'hydrogène carboné. Si la température baisse, la formation du gaz diminue; à 130, il ne s'en fait que peu et par intermittence. C'est au moment où l'alcool est introduit dans le mélange échauffé d'acide sulfurique et d'alcool que le gaz se développe principalement.

211. — Sur le sulfate neutre d'éthyle; par M. WETHERILL (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVI, p. 117).

Le sulfate neutre d'éthyle se forme toutes les fois qu'on fait réagir à froid l'acide sulfurique anhydre sur l'alcool absolu ou l'éther déshydraté. Le procédé recommandé par M. Wetherill est le suivant : on introduit de l'éther dans un ballon qu'on place dans un mélange réfrigérant ; on y fait arriver de l'acide sulfurique anhydre produit avec de l'acide de Nordhausen ; les vapeurs acides étant très-lourdes, elles s'absorbent sans qu'il soit nécessaire de les diriger immédiatement dans le liquide. Ce dernier étant devenu sirupeux, on l'agite avec son volume d'éther additionné de 4 volumes d'eau. On laisse reposer et on sépare la couche supérieure qui renferme le sulfate neutre d'éthyle, d'avec la couche inférieure qui contient des acides sulfurique, sulfureux, éthionique et sulfovinique, et même des acides iséthionique et méthionique, si la température n'a pas été maintenue à un degré assez bas.

Pour éloigner l'acide sulfureux et la dissolution éthérée, on agite cette dernière avec un lait de chaux qui enlève en même temps une partie de la matière colorante et on distille. Le résidu de la cornue est légèrement acide, il possède une consistance huileuse et renferme encore un peu d'éther. L'acidité provient de la décomposition d'un peu de sulfate d'éthyle, décomposition qui s'est opérée par l'intervention de l'eau.

Ce liquide huileux est ensuite introduit dans une capsule où on le lave avec un peu d'eau avec la précaution d'éloigner autant que possible cette dernière avec du papier buvard, et on achève la dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique.

Le sulfate neutre d'éthyle SO^3,C^4H^5O possède une saveur piquante et une odeur qui rappelle la menthe ; il graisse le papier, mais les taches disparaissent au bout de quelque temps. Sa densité est de 1,120. A l'état pur, il est incolore ; on ne peut le distiller que dans

un courant d'acide carbonique ; la distillation commence à 100° et elle marche régulièrement vers 110° ou 120°; mais vers 140°, le liquide noircit et dégage de l'acide sulfureux, de l'alcool et même du gaz oléfiant.

Le chlore ne décompose pas cet éther qui l'absorbe cependant en se colorant en vert ; l'eau précipite l'éther de la dissolution. L'hydrogène sulfuré est sans action à froid ; mais le sulfhydrate de potasse le transforme en mercaptan et en sulfate de potasse.

L'acide nitrique le dissout sans l'altérer, mais si on ajoute de la potasse, de manière toutefois à ne pas neutraliser complétement et que l'on chauffe, il se produit de l'éther nitreux. En opérant de même avec l'acide chlorhydrique et la potasse, il se produit une huile plus pesante que l'eau et douée d'une odeur de pomme.

A froid; le potassium n'agit pas sur l'éther sulfatique, mais à chaud il se décompose avec flamme et en produisant du mercaptan.

Cet éther ne verdit pas dans le vide comme l'huile de vin décrite par Sérullas ; il est soluble dans l'eau ; quand on chauffe cette dissolution, elle ne tarde pas à devenir acide et à fournir de l'alcool par la distillation. En neutralisant par le carbonate de baryte, on obtient trois sels de baryte différents, du méthionate, du sulfovinate et de l'iséthionate de baryte.

L'acide méthionique se trouve en quantité tellement faible qu'il doit évidemment être considéré comme un produit secondaire dans l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'éther déshydraté ; il ne se forme pas d'huile de vin pesante ; il ne s'en forme pas davantage quand on remplace l'éther par l'alcool absolu.

L'équation suivante rend compte de cette décomposition.

$$\underbrace{4(SO^3,C^4H^5O)}_{\text{Ether sulfatique.}}+4HO=\underbrace{2SO^3,C^4H^6O^2}_{\text{Acide iséthionique.}}+\underbrace{2SO^3,C^4H^5O,HO}_{\text{Acide sulfovinique.}}+\underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}}$$

212. — De l'action de la baryte sur l'éther salicylique; par M. Baly (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 419).

L'essence de gaultheria est, comme on sait, isomère avec l'acide anisique ; la composition de ces deux matières est exprimée par la formule

$$C^{16}H^8O^6$$

mais leur arrangement moléculaire est tout à fait différent. Cependant

elles se comportent de la même manière sous l'influence des réactifs énergiques ; ainsi elles fournissent de l'anisol quand on les distille sur de la baryte.

Déjà M. Cahours avait fait voir que, dans les mêmes circonstances, l'éther salicylique éprouvait une décomposition analogue.

C'est le produit de cette décomposition que M. Baly a voulu examiner. L'acide salicylique qui lui a servi a été retiré de l'essence de gaultheria ; puis il a été éthérifié par un mélange d'alcool et d'acide sulfurique. L'éther possédait presque tous les caractères que M. Cahours lui avait assignés ; cependant M. Baly lui trouve un point d'ébullition plus élevé ; il lui assigne le chiffre 229°,5 ; M. Cahours avait trouvé 225°.

La densité est de 1,097.

En introduisant de la baryte caustique dans l'éther pur, il se dégage beaucoup de chaleur ; la température qui se produit ainsi est même suffisante pour amener une décomposition complète. Pour éviter des pertes, il est bon de n'ajouter l'éther salicylique que goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chaleur quand on vient à ajouter de l'éther.

On obtient de cette manière une combinaison solide d'éther et de baryte qui correspond en tout à celle que la baryte forme avec l'essence de *gaultheria procumbens* (salicylate de méthyle). Soumise à la distillation, cette combinaison abandonne un liquide brun jaunâtre qui possède une forte odeur de phénol.

Ce liquide est composé de deux substances dont l'une, soluble dans la potasse, possède toutes les propriétés du phénol ; l'autre substance possède une odeur agréable et constitue la combinaison cherchée. Cette combinaison n'est autre que celle nommée *phénétol* par M. Cahours ; néanmoins M. Baly croit devoir faire du nouveau en nommant ce corps *salithol.*

Cette substance se purifie aisément ; un lavage avec de la potasse faible la débarrasse du phénol adhérent. On dessèche ensuite le phénétol sur le chlorure de calcium.

La composition du salithol s'accorde avec la formule

$$C^{16}H^{10}O^{2},$$

et elle rend parfaitement compte de sa formation. En effet

$$\underbrace{C^{18}H^{10}O^{6}}_{\text{Éther salicylique.}} + 2BaO = 2CO^{2},BaO + \underbrace{C^{16}H^{10}O^{2}}_{\text{Salithol.}}$$

et cette réaction est parallèle à celle qui produit le phénol et l'anisol. En effet

$$\underbrace{C^{14}H^6O^6}_{\text{Acide salicylique.}} + 2BaO = 2CO^2,BaO + \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}}$$

$$\underbrace{C^{16}H^8O^6}_{\text{Acide anisique ou salicylate de méthyle.}} + 2BaO = 2CO^2,BaO + \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Anisol.}}$$

Le phénol qui se forme en même temps que le salithol provient de la décomposition d'un peu de salicylate de baryte.

Le chlore attaque le salithol avec beaucoup d'énergie; il se produit de la chaleur et il se dégage de l'acide chlorhydrique; le produit consiste dans une masse poisseuse.

Le brôme fournit une combinaison huileuse, pesante, qui se prend, au bout de quelques jours, en masse cristalline, soluble dans l'alcool absolu et s'en séparant en cristaux par le refroidissement. Ces cristaux constituent un mélange de plusieurs combinaisons que M. Baly représente par les formules :

$$C^{16}(H^9Br)O^2$$
$$C^{16}(H^8Br^2)O^2$$
$$C^{16}(H^7Br^3)O^2.$$

Binitrosalithol. L'acide nitrique fumant forme, avec le salithol, un liquide violet qui se décolore complétement sous l'influence de la chaleur. Quand on fait bouillir, on obtient une masse cristalline, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant qui l'abandonne en aiguilles par le refroidissement.

Ces cristaux paraissent également n'être qu'un mélange de différents corps. Cependant si on fait bouillir pendant longtemps avec de l'acide nitrique, on obtient un produit qui, purifié par deux ou trois cristallisations dans l'alcool, offre une composition assez rapprochée de celle du *binitrosalithol* $C^{16}H^8\,2(AzO^4)\,O^2$.

213. — Action de la chaleur sur l'alcool amylique; par M. Reynolds (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 119).

Quand on expose l'huile de pommes de terre à une température élevée, il se produit plusieurs corps gazeux, parmi lesquels on en

remarque un qui donne avec le chlore et le brôme les combinaisons :

$$C^6H^6Cl^2 \text{ et } C^6H^6Br^2$$

qui correspondent, sous tous les rapports, aux liquides qui s'obtiennent au moyen du gaz oléfiant.

Le gaz en question est, par conséquent, un hydrogène carboné, qui se trouve placé entre le gaz oléfiant et celui de M. Faraday, observé tout récemment, par M. Kolbe, dans l'électrolyse de l'acide valérique.

214. — Sur l'éther amylique; par M. Malaguti (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 417).

En cherchant à obtenir le dernier terme de chloruration de l'éther amylique $C^{10}H^{11}O$, et en le soumettant pour cela à l'action combinée du chlore, de la lumière directe et de la chaleur, M. Malaguti a observé un produit de nature très-complexe. En le mettant au contact de l'eau, il s'est formé d'abord de l'acide chloracétique ; une dissolution alcoolique de potasse a donné naissance à une grande quantité, tant de chlorure de potassium que de sesquichlorure de carbone, et à de l'acide valérique mélangé des produits chlorés qui en dérivent.

M. Malaguti conclut de ces résultats que l'éther amylique ne forme pas de termes perchlorés $C^{10}Cl^{11}O$, correspondant à l'éther perchloré de M. Regnault C^4Cl^5O. Que si l'on cherche à atteindre aux limites extrêmes de l'action du chlore, on arrive à l'aldéhyde chloré et au sesquichlorure de carbone :

$$2C^{10}H^{11}O + 39Cl = \underset{\text{Aldéhyde chloré.}}{C^4Cl^4O^2} + 4C^4Cl^6 + 11HCl.$$

Dans cette explication l'acide chloracétique fourni par l'éther valérique chloré proviendrait de l'eau et de l'aldéhyde chloré, ce qui est fort rationnel.

M. Malaguti se demande ensuite si l'aldéhyde chloré et le sesquichlorure de carbone ne seraient pas les produits obtenus de la transformation de tout éther simple par le chlore, à peu près comme l'acide oxalique représente l'oxydation de plusieurs groupes organiques. Il se montre disposé à répondre à la question qu'il se pose, par une hypothèse affirmative.

215. — Recherches sur la série amylique; par M. MEDLOCK (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 214 et LXXI, p. 104). — **Sur la préparation de l'éther carbonique;** par M. BLOXAM (*Ibid.*, t. LXIX, p. 220).

L'alcool amylique avec lequel M. Medlock a fait ses recherches, a été obtenu dans une distillerie de grains.

Il s'est attaché à produire avec cet alcool une combinaison correspondante à l'éther chloroxycarbonique, en faisant réagir l'acide chloroxycarbonique (gaz phosgène) sur l'alcool absolu.

L'alcool amylique absorbe ce gaz avec avidité et développe beaucoup de chaleur, en dégageant de l'acide chlorhydrique; le liquide se sépare en deux couches dont celle inférieure est formée d'eau saturée d'acide chlorhydrique; la couche supérieure renferme la combinaison nouvelle, qui, purifiée par des lavages à l'eau, digérée avec de l'oxyde de plomb, et puis rectifiée sur du chlorure de calcium a fourni, contre toute attente, de l'éther amylo-carbonique $CO^2,C^{10}H^{11}O$.

Cet éther possède une odeur agréable; sa densité est de 0,9144, son point d'ébullition est de 224°. Traité par une dissolution alcoolique de potasse, il se décompose en alcool amylique et en acide carbonique. Il s'est formé au moment même où l'on a traité l'éther chloroxycarbonique par l'eau. En effet,

$$\underbrace{C^{10}H^{11}O,C^2O^3Cl}_{\text{Éther chloroxycarbonique.}}+HO=\underbrace{C^{10}H^{11}O,CO^2}_{\text{Éther carbonique.}}+ClH+CO^2.$$

L'auteur s'est assuré expérimentalement de ce mode de décomposition. Par suite de ce fait, M. Bloxam a étudié l'action de l'eau sur l'éther chloroxycarbonique de l'alcool; il a vu que, dans ce cas, il se formait également de l'éther carbonique, mais que la décomposition est tellement lente et difficile qu'on ne saurait fonder sur elle un procédé pour préparer l'éther carbonique. Il suffit d'une petite quantité de base pour que la combinaison se décompose en chloride, en carbonate et en alcool.

M. Medlock a fait beaucoup d'efforts pour obtenir l'éther chloroxycarbonique; s'il n'a pas réussi à isoler ce corps qui se transforme si facilement en éther carbonique, il en a obtenu la combinaison ammoniacale, c'est-à-dire, l'uréthane $C^{12}H^{11}O,AzH^2$, qui se produit de la manière indiquée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{10}H^{11}O,C^2O^3Cl}_{\text{Éther chloroxycarbonique.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^{10}H^{11}O,C^2O^3AzH^2}_{\text{Amyluréthane.}} + AzH^4Cl.$$

Il prépare cette uréthane en versant une dissolution aqueuse d'ammoniaque dans le produit de la réaction du gaz phosgène sur l'alcool amylique ; la réaction est très-énergique ; le liquide se recouvre d'une couche huileuse, qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. Cette masse constitue l'uréthane en question, on l'exprime entre des doubles de papier et on la lave à l'eau distillée pour l'avoir pure.

Cette substance est soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante dans laquelle elle se dépose en aiguilles soyeuses ; à 60°, elle entre en fusion, elle distille sans altération à 220°.

Distillée avec de la baryte caustique, l'amyluréthane se transforme en eau, acide carbonique, ammoniaque et alcool amylique. A froid l'acide sulfurique la dissout sans altération, mais quand on chauffe il se forme de l'acide sulfoamylique.

Sulfocyanure d'amyl $S^2C^2Az,C^{10}H^{11}$. — Cette combinaison a été obtenue par M. Ossian Henry, fils (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 327.) M. Medlock n'ajoute rien de particulier à l'histoire de ce composé, si ce n'est que son point d'ébullition est constant à 197°.

Mais il a préparé quelques sulfosulfamylates et les a soumis à l'analyse. Il prépare l'acide en traitant le sulfocyanure d'amyle par de l'acide nitrique moyennement concentré, et chauffant après que la première réaction est passée. Pendant la réaction, il se dégage beaucoup de gaz formés d'acide carbonique, d'azote, de bioxyde d'azote et d'acide nitreux; la dissolution elle-même renferme de l'acide sulfurique indépendamment de l'acide sulfosulfamylique. Quand on fait évaporer la dissolution, il reste un liquide rouge à odeur d'ail ; il est très-soluble dans l'eau, et quand on évapore de nouveau cette dissolution, la liqueur devient incolore ; enfin on obtient cet acide entièrement pur en décomposant son sel de plomb par l'hydrogène sulfuré ; le liquide limpide qui en résulte, cristallise dans le vide et sur l'acide sulfurique, mais ces cristaux absorbent rapidement l'humidité de l'air.

L'acide sulfosulfamylique, que M. Gerathewoll a fait connaître (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 441), ou plus exactement l'acide *amylhyposulfurique* se décompose pour peu qu'on le chauffe.

M. Medlock en a analysé quelques sels, et il a confirmé les résultats analytiques de M. Gerathewoll.

Cet acide appartient donc à la série dont M. Muspratt a fait connaître deux termes (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 247), c'est-à-dire :

L'acide méthylhyposulfurique. C^2H^3,S^2O^5+HO
» éthylhyposulfurique .. C^4H^5,S^2O^5+HO

à côté desquels se range

L'acide amylhyposulfurique... $C^{10}H^{11},S^2O^5+HO$.

M. Medlock a examiné les sels de baryte, de plomb et de cuivre ; il n'ajoute rien de nouveau à l'histoire de l'amylhyposulfate de baryte que M. Gerathewoll a fait connaître. Mais le sel de plomb examiné par le premier est anhydre, et cristallise en aiguilles soyeuses, tandis que celui de M. Gerathewoll cristallise en lamelles et contient 9 équivalents d'eau.

Amylhyposulfate de cuivre $C^{10}H^{11},S^2O^5,CuO$. — Ce sel s'obtient quand on neutralise l'acide amylhyposulfurique par le carbonate de cuivre ; comme il cristallise difficilement, il faut faire évaporer à siccité au bain-marie, et extraire le résidu avec de l'alcool absolu. Abandonnée à l'évaporation lente, la liqueur laisse déposer le sel de cuivre en lamelles anhydres.

M. Medlock a encore examiné l'action du potassium sur le cyanamyle, et celle du chlorure de zinc sur l'alcool amylique. Dans le premier cas, il se forme une base organique, correspondante à la cyanéthine (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 312). Dans le second cas, il a observé, outre le carbure liquide de M. Balard, un carbure gazeux de la composition du gaz oléfiant.

216. — Sur le mésitylène et quelques-unes de ses combinaisons ; par M. W. Hofmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 121).

Une série de combinaisons que M. Kane a obtenues au moyen de l'acétone, l'a conduit à considérer cette substance comme un alcool ; l'hydrate de mésitylène HO,C^6H^5O, serait constitué, comme on voit, d'une manière analogue aux hydrates de méthylène, d'éthylène et d'amylène.

M. Kane réussit en effet à isoler l'oxyde de ce radical et à l'obte-

nir en combinaison avec les acides sulfurique et phosphorique. De plus il prépara un carbure liquide, le mésitylène qu'il considérait comme le représentant du gaz oléfiant de la famille des alcools.

A ces produits il faut ajouter l'*acide acrylique*, découvert depuis par M. Redtenbacher et qui est à l'acétone ce que l'acide acétique est à l'alcool vinique, moins toutefois le mode de formation, puisque l'acide acrylique n'a pu être préparé par l'oxydation de l'acétone.

Pour généraliser cette analogie entre l'alcool et l'acétone, M. Kane a examiné l'action que les corps avides d'eau peuvent exercer sur l'acétone. C'est ainsi qu'avec l'acide sulfurique, il a obtenu le mésitylène et l'oxyde de mésitylène qu'il considère pour l'éther de la série.

C'est cette dernière expérience que M. Hofmann a répétée; en distillant un mélange de 2 volumes d'acétone et de 1 volume d'acide sulfurique concentré, on obtient une dissolution aqueuse d'acide sulfureux sur laquelle surnage un liquide huileux. On lave bien ce dernier et on le rectifie. Le point d'ébullition d'abord à 100° augmente peu à peu jusqu'à 250°. Le liquide qui passe entre 155° et 160° est le *mésitylène*, auquel M. Kane attribue le chiffre 135° pour point d'ébullition.

L'analyse a conduit M. Hofmann à la formule :

$$C^3H^2;$$

mais l'origine de ce corps et les combinaisons qu'il forme conduisent à doubler sa formule; c'est ce que M. Kane a déjà réalisé du reste à la suite de la découverte du *chlorure de ptéléyle* C^6H^3Cl, qu'il fait dériver du mésitylène, C^6H^4, par substitution.

Cette formule fut corroborée par les combinaisons bromées et nitrées, obtenues plus tard par M. Cahours.

Cependant la densité de la vapeur du mésitylène a engagé quelques chimistes à doubler de nouveau cette formule qui devient alors $C^{12}H^8$.

En cet état, elle peut expliquer beaucoup de combinaisons, mais elle est en désaccord avec les points d'ébullition.

Cependant M. Hofmann n'adopte ni l'une ni l'autre de ces formules; il représente le mésitylène par $C^{18}H^{12}$ en se basant sur les faits suivants :

Quand on verse dans le mésitylène du brome en petite quantité et

avec la précaution de ramener chaque fois le liquide à la température ambiante, et de conserver toujours le carbure en excès, il se forme une combinaison cristalline, blanche, qu'on purifie au moyen de l'eau qui ne la dissout pas, et en la faisant cristalliser deux à trois fois dans l'alcool.

Ce sont des aiguilles blanches, volatiles sans décomposition, indécomposables par la potasse bouillante.

Ces propriétés ainsi que la composition formulée par

$$C^{12}H^{6}Br^{2}$$

sont celles de la combinaison obtenue par M. Cahours.

De même M. Hofmann a obtenu le composé nitré de M. Cahours;

$$C^{12}H^{6},2AzO^{4}.$$

Aux propriétés déjà signalées par ce chimiste M. Hofmann ajoute que, peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillants, ce composé se purifie très-bien quand on le fait cristalliser dans l'acétone.

Les produits changent sous l'influence de l'acide nitrique faible; dans ce cas, le carbure s'attaque difficilement; il contracte une couleur jaune et devient visqueux. Après plusieurs distillations, il se transforme dans une huile jaune qui possède une grande tendance à cristalliser, mais qui est formée de plusieurs produits.

Quand on fait usage d'un acide moyennement concentré, on obtient facilement la combinaison cristalline qui se présente en longues aiguilles fines. On les purifie au moyen de l'alcool dans lequel elles sont très-solubles.

Ces aiguilles possèdent une composition représentée par

$$C^{18}H^{10}Az^{2}O^{8}.$$

C'est cette combinaison que M. Maule a transformée en *nitromésidine* (voy., plus bas).

Une pareille combinaison dérive nécessairement d'un hydrogène carboné de la formule $C^{18}H^{12}$, qui est celle que M. Hofmann propose pour le mésitylène. Il est vrai qu'alors ce carbure posséderait une densité de vapeur correspondante à 6 volumes.

Si cette formule $C^{18}H^{12}$ est la vraie, il est clair que le mésitylène ne pourra plus être considéré au point de vue d'après lequel M. Kane l'a envisagé.

Cette composition est celle du cumène. Cependant le cumène et le mésitylène n'ont que peu d'analogie entre eux.

Acide sulfomésitylique. L'acide sulfurique ordinaire n'a que peu d'action sur le mésitylène; l'acide fumant le dissout rapidement; il se forme un liquide brun, qui, exposé à l'air, devient peu à peu cristallin.

Il faut éviter de chauffer la liqueur qui ne manquerait pas de se charbonner.

Quand on l'étend d'eau, elle se décolore; neutralisée par le carbonate de plomb, elle fournit un sel soluble dans l'eau et dans l'alcool; on purifie à l'aide du charbon animal et on obtient de belles aiguilles auxquelles l'auteur attribue la formule

$$SO^3,(C^{18}H^{11},SO^2)PbO.$$

qui fait de l'acide sulfomésitylique un isomère des acides sulfobenzique et sulfocuminique.

Ce même acide fournit un sel d'argent cristallisable, très-soluble dans l'eau et altérable à la lumière.

217. — Note sur le chloroforme; par MM. Soubeiran et Mialhe (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XVI, p. 5).

Les auteurs de cette note ont soumis à un examen très-attentif les propriétés du chloroforme; ils portent sa densité à 1,496 à 12°, chiffre plus élevé que celui qui avait été donné par M. Liebig; ils se sont attachés principalement à comparer le chloroforme qui provient de l'action du chlorure de chaux sur l'alcool, avec celui qui provient de l'action de ce même chlorure sur l'esprit de bois.

Ils résument leurs expériences en concluant :

1° Que le chloroforme préparé avec l'esprit de bois est identique avec le chloroforme proprement dit;

2° Que la purification du chloroforme méthylique est trop difficile pour qu'il y ait avantage à le substituer au chloroforme normal;

3° Que dans la préparation du chloroforme il se produit toujours une certaine quantité d'huile essentielle pyrogénée, chlorurée, *sui generis*, huile essentielle dont l'action sur l'économie animale est des plus fâcheuses;

4° Qu'il est indispensable de débarrasser le chloroforme de cette

huile chlorurée en ne poussant pas trop loin la distillation dans la rectification.

218. — Sur la séparation de quelques acides de la série $(CH)^nO^4$; par M. Liebig (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 355).

M. Liebig recommande le procédé suivant :

Pour séparer de petites quantités d'acide butyrique ou d'acide valérique d'un mélange qui contient ces deux acides, on divise le mélange en deux parties ; on en sature une avec de la potasse ou de la soude ; on ajoute ensuite l'autre partie et on distille le tout. Dans cette opération il peut se présenter deux cas :

Ou bien le mélange contenait plus d'acide valérique qu'il n'en fallait pour neutraliser tout l'alcali, et alors le résidu ne renferme plus que de l'acide valérique.

Ou bien le mélange ne renfermait pas assez d'acide valérique pour neutraliser l'alcali, et alors le résidu renferme un peu d'acide butyrique à côté de tout l'acide valérique; par contre le produit de la distillation consiste en acide butyrique pur.

La quantité d'alcali qu'on emploie doit être proportionnée à l'acide valérique que le mélange est censé contenir; si, par exemple, on pense que le mélange contient 10 pour 100 d'acide valérique, on neutralise $\frac{1}{10}$ du mélange. Si on a affaire à un acide valérique qui renferme 10 pour 100 d'acide butyrique que l'on se propose de séparer, il faut, au contraire, neutraliser les $\frac{9}{10}$ du mélange acide.

D'après cela, on voit qu'il suffit d'une seule opération pour obtenir toujours l'un ou l'autre de ces acides à l'état de pureté. Si le produit de la distillation est de l'acide butyrique pur, le résidu se compose d'acide butyrique et d'acide valérique ; au contraire, si le liquide distillé renferme à la fois les deux acides, le résidu ne contiendra que de l'acide valérique pur.

En traitant ce résidu comme on vient de le dire, on obtient une nouvelle portion pure de l'un ou l'autre de ces acides.

L'acide valérique étant moins volatil que l'acide butyrique, on pourrait penser, qu'à plus forte raison, l'acide valérique déplacerait l'acide acétique; il n'en est rien cependant, et, dans ce cas, l'acide butyrique se comporte comme l'acide valérique. Quand on neutralise partiellement un tel mélange avec de la potasse et qu'on

distille, le produit de la distillation se compose exclusivement d'acide valérique et d'acide butyrique ; cela tient à la facilité avec laquelle l'acide acétique forme un sel acide qui résiste, à ce qu'il paraît, à l'action des deux autres acides.

Quand on verse de l'acide valérique dans une dissolution d'acétate neutre de potasse, cet acide se dissout rapidement, tandis qu'il demeure intact dans une dissolution de biacétate. Si on distille une dissolution d'acétate de potasse qui renferme un excès d'acide valérique, il passe de l'acide valérique et il reste un mélange formé de biacétate et de valérate de potasse.

En soumettant à la distillation un mélange formé de bi-acétate de potasse et d'acide valérique, ce dernier se dégage seul, et l'acétate qui compose le résidu est exempt d'acide valérique.

L'acide butyrique se comporte en tout comme l'acide valérique ; si donc on neutralise partiellement, par de la potasse, de l'acide butyrique, ou de l'acide valérique, mélangé avec de l'acide acétique, on obtient un résidu qui contient un peu d'acide butyrique ou valérique et tout l'acide acétique à l'état de sel acide, et dans ce cas le produit de la distillation est exempt d'acide acétique ; ou bien le résidu ne renferme que de l'acétate, dans ce cas, le produit de la distillation contient encore de l'acide acétique, qu'il faut éliminer par une seconde opération.

219. — Présence de l'acide formique dans l'ortie ; par M. Brendl (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVIII, p. 191).

En soumettant les orties (*urtica urens et dioïca*) à la distillation avec de l'eau, l'auteur obtint un liquide acide qui, neutralisé par la soude, fut évaporé ; le résidu de l'évaporation, ayant été décomposé par l'acide sulfurique, fournit, à la distillation, un acide qui possédait tous les caractères de l'acide formique.

Il résulte d'observations faites par MM. Will et Lucas, que cet acide se trouve surtout à l'extrémité des poils de l'ortie.

L'un de ces auteurs, M. Will, a également constaté la présence de l'acide formique dans les poils de la *Bombyx processionea*, ainsi que dans les organes vénéneux de quelques autres insectes.

220. — Sur le valérate de bismuth ; par M. Wittstein (*Archiv der Pharmacie*, t. CVIII, p. 320).

M. Wittstein prépare ce valérate de la manière suivante : il fait dissoudre du magistère de bismuth dans de l'acide nitrique de 1,20

de densité ; puis il ajoute une dissolution concentrée de valérate de soude ; la liqueur reste parfaitement limpide et n'est pas précipitée par l'eau ; en ajoutant ensuite un excès de carbonate de soude, il se forme un précipité basique qu'on sépare et qu'on lave.

C'est une poudre blanche, légère, qui possède l'odeur caractéristique des valérianates. L'eau ne la mouille pas et elle est insoluble dans l'eau chaude.

D'après un dosage de M. Wittstein, ce valérate serait composé d'après la formule

$$2(C^{10}H^{9}O^{3})+3Bi^{2}O^{3}+4HO.$$

221. — Sur les acides volatils du tamarin et sur la présence de l'acide butyrique dans le savonnier ; par M. Gorup Besanez (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 151).

Les semences du fruit du savonnier (*sapindus saponaria*) sont utilisées dans les Indes Occidentales au lavage du linge ; pour cela on les écrase et on les fait macérer dans l'eau.

Ces fruits possèdent une odeur qui rappelle les caroubes (pain de Saint-Jean) ; c'est ce qui engagea M. Gorup Besanez à y rechercher l'acide butyrique, car déjà M. Redtenbacher avait signalé cet acide dans les caroubes (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 499).

Il soumit donc environ 1 kilog. de ces graines à la distillation avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique et il obtint un liquide acide qui, neutralisé par la soude et décomposé par l'acide sulfurique, lui fournit de l'acide butyrique, ainsi que de l'acide formique.

En traitant de la même manière les fruits du tamarin, l'auteur obtint de l'acide formique et de l'acide acétique ; le liquide possédait, en outre, une forte odeur d'acide butyrique sans qu'il ait été possible de séparer cet acide.

M. Gorup Besanez pense que ces acides volatils du tamarin se sont formés aux dépens de l'acide tartrique du fruit, d'accord en ceci avec les observations de M. J. Nicklès, qui a vu se former de l'acide acétique et de l'acide métacétique par la fermentation du tartre brut (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 465).

Il va sans dire que l'auteur s'est assuré que les fruits du tamarin, ainsi que ceux du sapindus, qu'il a examinés, contenaient de l'acide tartrique ; il se réserve de revenir sur cette question et de déterminer l'influence de la durée de la décomposition sur la production respective des acides formique, acétique et butyrique.

222. — Sur la formation de l'acide valérique aux dépens du safranum et sur la composition de quelques variétés de cette dernière substance; par M. Salvetat (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXV, p. 337).

Un de nos plus habiles fabricants, dit M. Salvetat, me pria d'examiner une matière ifecte qu'il avait obtenue, pendant l'été, dans un traitement de safran. Placé dans les conditions ordinaires, il n'avait remarqué, dans la préparation qui lui avait fourni cette substance, aucune circonstance particulière, si ce n'est une élévation de température, et jamais pareil accident ne lui était arrivé.

La matière infecte distillée sur de l'acide sulfurique affaibli, a donné un liquide huileux plus léger que l'eau, à réaction acide, que M. Salvetat obtint en quantité suffisante pour l'étudier d'une manière convenable.

Condensé dans une dissolution de carbonate de soude, on l'a soumis à une nouvelle distillation pour extraire quelques produits huileux non acides, et le sel alcalin a été, après cette purification, décomposé par l'acide phosphorique et distillé de nouveau.

L'huile ainsi obtenue consistait en acide valérique.

M. Salvetat a cherché inutilement à transformer la carthamine en acide valérique; il n'a pas mieux réussi avec les autres principes contenus dans le safranum. Il a fait, à cette occasion, l'analyse de huit échantillons de cette dernière substance : il en a enregistré la composition dans le tableau suivant. 1000 parties ont donné :

Eau perdue à + 20 degrés	60	115	45	48	60	80	114	60
Albumine végétale......	38	40	80	17	40	40	15	30
Matière jaune[1] et sulfates solubles.	270	300	300	261	260	200	240	260
Extractif	50	44	60	41	36	40	65	54
Partie cireuse....................	10	8	12	15	7	6	6	8
Matière colorante jaune[2].......	30	40	60	21	42	61	44	50
Carthamine......................	5	4	4	6	3	4	3	4
Ligneux..........................	504	417	384	560	494	467	504	500
Silice............................	20	15	35	10	40	84	12	16
Albumine et oxyde de fer	6	8	16	5	10	16	4	5
Oxyde de manganèse............	1	1	3	»	5	1	»	1

[1] Soluble dans l'eau froide.

[2] Insoluble dans l'eau, soluble dans l'eau alcaline.

L'auteur fait remarquer en terminant que l'on pourrait employer la carthamine pour communiquer à certaines couleurs qui servent à la décoration des porcelaines, des émaux et des verres, le ton qui doit être obtenu par la cuisson : il cite le mélange de fondant, de pourpre de Cassius et de chlorure d'argent, qui a peu de ton lorsqu'il est cru et qui doit reproduire le carmin, le pourpre et le violet, dans le ton même où la carthamine les donne immédiatement.

223. — Sur le caprylon; par M. Guckelberger (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 201).

L'acide caprylique qui a servi dans ces expériences a été extrait du beurre de coco. Quand on soumet le caprylate de baryte à la distillation sèche, on obtient du caprylon, mais en même temps on remarque dans la cornue un abondant dépôt de charbon ; on peut éviter cet inconvénient en mélangeant le caprylate avec deux fois son poids de chaux délitée et en distillant rapidement. Il se développe ainsi d'épaisses vapeurs blanches qui ne tardent pas à se condenser en une masse onctueuse, qui, exprimée convenablement, présente une matière blanche, cristalline, fusible à 35°. Purifiée par une cristallisation dans l'alcool bouillant, elle ne fond plus qu'à 40° et elle offre alors la composition :

$$C^{15}H^{15}O,$$

qui est bien celle de l'acétone caprylique.

A l'état pur, le caprylon est blanc, et ressemble beaucoup à la cire de Chine ; sans saveur, il possède une odeur de cire ; il est plus léger que l'eau et plus dense que l'alcool à 0,89 de densité ; l'eau ne le dissout pas, mais il est soluble dans l'esprit de bois, l'alcool, l'éther et les huiles essentielles, qui l'abandonnent en aiguilles soyeuses. Il bout à 178° et distille sans se décomposer.

La potasse est sans action sur le caprylon ; l'acide nitrique même fumant est sans action à froid ; mais quand on chauffe, il se produit une réaction énergique qui a pour résultat la formation d'une substance éthérée et d'une matière huileuse, plus dense que l'eau, soluble dans les alcalis ; ses dissolutions précipitent en jaune les sels de plomb et d'argent ; elle paraît analogue à l'acide nitrométacétique de MM. Laurent et Chancel (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 258).

Quant au produit éthéré, l'auteur pense qu'il renferme une sub-

stance qui appartient à la classe des aldéhydes ; il n'en a pas eu assez pour en faire une étude approfondie.

224. — Sur la composition de l'acide stéarique ; par MM. Laurent et Gerhardt (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 400).

L'analyse n'a pas permis de constater entre les acides margarique et stéarique une différence suffisante pour les distinguer l'un de l'autre. Cette différence n'excède pas 1 à 2 millièmes sur le carbone et 1 millième sur l'hydrogène. Ils ont tous deux pour formule :

$$C^{34}H^{34}O^{4}.$$

Les acides stéarique et margarique possèdent donc la même composition.

225. — Recherches sur les composés nitrogénés de la série benzoïque ; par M. Chancel (*Revue scientifique*, t. XXXIV, p. 177).

L'auteur se propose d'étudier l'action de l'hydrosulfate d'ammoniaque sur la nitrobenzamide ; il reprend les choses *ab ovo* et reproduit à ce sujet des détails connus sur l'éther nitrobenzoïque de l'alcool et de l'esprit de bois, ainsi que sur la nitrobenzamide.

Il fait agir ensuite l'hydrosulfate d'ammoniaque sur la nitrobenzamide dissoute dans l'eau bouillante et il obtient ainsi une base qui n'est autre que la carbanilamide : $C^{14}H^{8}Az^{2}O^{2}$ qui paraît dériver du carbonate double d'ammoniaque et de l'aniline :

$$C^{2}O^{4}, AzH^{3}, C^{12}H^{7}Az, 2HO = C^{14}H^{8}Az^{2}O^{2} + 4HO.$$

Cette base se décompose en effet par sa distillation sur la chaux potassée, en carbonate alcalin, ammoniaque et aniline.

C'est de l'urée anilique, dont M. Hofmann a déjà précédemment annoncé l'existence ; elle se combine comme l'urée avec les acides, le nitrate d'argent, le bichlorure de mercure et le bichlorure de platine.

La carbanilamide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; sa dissolution alcoolique et éthérée se colore assez rapidement en rouge foncé et paraît s'altérer, mais sa dissolution aqueuse ne subit aucune altération et fournit, par l'évaporation spontanée, de fort beaux prismes aplatis transparents, assez volumineux et à peine co-

lorés en jaune. Ces cristaux sont inodores, leur saveur est fraîche et d'une amertume très-peu prononcée, elle ressemble à celle du salpêtre; ils renferment un équivalent d'eau de cristallisation, fondent à 72°, et ne perdent leur eau qu'à une température plus élevée. Abandonnée au refroidissement, la substance fondue et anhydre ne tarde pas à se prendre en masse cristalline. La carbanilamide desséchée ne fond qu'à une température supérieure à 100°; soumise à une température élevée, elle se décompose en laissant un résidu très-abondant de charbon.

Sels de carbanilamide.

Les combinaisons de la carbanilamide avec les acides possèdent une réaction acide.

Nitrate de carbanilamide. — Ce sel est très-peu soluble dans l'eau, et se dépose en croûtes cristallines ou en petits prismes groupés en mamelons.

L'analyse conduit à la formule $C^{14}H^8Az^2O^2,AzO^5,HO$,

Nitrate de carbanilamide argentique. — On l'obtient par le mélange de dissolutions bouillantes de carbanilamide et de nitrate d'argent. Lorsqu'elles ne sont pas trop étendues, le sel cristallise par le refroidissement en aiguilles groupées. Il ne tarde pas à se colorer sous l'influence de la lumière, il a pour formule $C^{14}H^8Az^2O^2,AzO^5AgO$.

Chlorhydrate de carbanilamide. — Ce sel cristallise de sa dissosolution aqueuse sous forme de petites aiguilles radiées. Il contient $C^{14}H^8Az^2O^2+HCl$.

Oxalate de carbanilamide. — Il cristallise mal en mamelons satinés.

Chloromercurate de carbanilamide. — Il se précipite sous la forme d'une poudre cristalline par le mélange des dissolutions de carbanilamide et de bichlorure de mercure.

Chloroplatinate de carbanilamide. — Cette combinaison se présente en fort beaux cristaux. On l'obtient en dissolvant la carbanilamide dans l'eau bouillante, ajoutant un excès d'acide chlorhydrique, puis une dissolution de chlorure de platine; par le refroidissement de la liqueur, il se dépose de longs prismes orangés de carbanilamide chloroplatinique.

Sa composition s'accorde parfaitement bien avec la formule $C^{14}H^8Az^2O^2,HCl,PtCl^2$.

226. — Recherches sur la série benzoïque; par M. Chancel (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 33.) —**Même sujet** (la Flavine) ; par MM. Laurent et Chancel (*Revue scientifique*, t. XXXIV, p. 115).

La benzone décrite par M. Péligot, semble à M. Chancel un mélange de plusieurs corps, dont il est parvenu à extraire un composé qu'il nomme *benzophénone*. Ce composé a la même formule que la benzone :

$$C^{13}H^{5}O.$$

Mais, au lieu d'être liquide, il est solide et cristallin.

La benzophénone a une odeur éthérée agréable ; elle est insoluble, dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther, cristallisable en gros prismes droits à base de parallélogramme obliquangle.

Elle fond à + 46° et bout à + 315° pour distiller sans altération : elle brûle et donne une flamme très-éclairante.

A froid, les acides sulfurique et nitrique la dissolvent en grande quantité sans l'altérer ; par une addition d'eau, elle se sépare et vient nager à la surface.

L'acide nitrique fumant l'attaque et la transforme en un corps huileux, épais, qui reste longtemps liquide à froid : si on le traite par l'éther, il s'y dissout rapidement et se dépose presque aussitôt sous forme d'une poudre cristalline légèrement jaunâtre. C'est le *benzophénone* nitré.

$$C^{13}H^{4},AzO^{4},O.$$

Cette dernière substance, traitée par un mélange d'hydrosulfate d'ammoniaque, d'alcool et d'éther, a fourni une base, que MM. Laurent et Chancel ont appelée *flavine*.

La flavine est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther : elle cristallise en aiguilles incolores ou d'un jaune pâle : chauffée avec la potasse solide, elle dégage une huile qui a des propriétés alcalines et se dissout dans les acides.

La flavine a pour formule $C^{13}H^{6}AzO$. Elle forme un chlorhydrate très-soluble dans l'eau et un chloroplatinate qui contient

$$C^{13}H^{6}AzO,HlC,PtCl^{2}$$

M. Chancel a doublé toutes ces formules : il fallait bien trouver un

nombre pour les équivalents d'hydrogène et d'azote. MM. Laurent et Gerhardt ont enseigné à M. Chancel qu'il ne pouvait jamais en être autrement. En élève bien appris, il a tenu à donner toute satisfaction à ses maîtres ingénieux, et à professer avant tout la vérité nouvelle.

227. — Recherches sur de nouveaux corps chlorés dérivés de l'acide benzoïque; par M. SAINT-ÈVRE (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXV, p. 484).

Ce travail, que nous avons déjà annoncé dans les Annuaires précédents, est enfin complétement publié par M. Saint-Evre. Sous l'influence combinée de la potasse et du chlore, il attaque fortement la molécule de l'acide benzoïque, lui enlève 2 équivalents de carbone, et tombe sur un nouveau groupe organique, $C^{12}H^{5}ClO^{4}$, qu'il nomme acide chloronicéique, et dont toutes les modifications ultérieures, par les réactifs usuellement appliqués aux substances organiques, ne présentent plus rien d'inattendu.

M. Saint-Èvre prend :

Acide benzoïque.............	60 grammes
Potasse à la chaux............	200
Eau...................... de	300 à 350,

suivant le degré d'hydratation de la potasse du commerce, lequel est loin d'être constant.

On dissout l'acide benzoïque dans la lessive alcaline; on laisse refroidir la liqueur, puis on y dirige un courant de chlore par un tube large et ébréché. La liqueur se colore en jaune, en jaune verdâtre, et encore en jaune; il se fait un dégagement abondant d'acide carbonique, et, au bout de deux jours, la réaction est sensiblement terminée.

Il se fait un dépôt abondant cristallin, formé par du chlorate de potasse, du benzoate non attaqué et du nitronicéate : les liqueurs surnageantes renferment, en outre, du chlorure de potassium.

On ajoute à la masse la moitié environ de son volume d'eau; on sature la liqueur, sous l'influence d'une chaleur modérée, au moyen d'un courant d'acide carbonique, et on achève la saturation au moyen d'une petite quantité d'acide chlorhydrique étendu. On porte alors le tout à l'ébullition; peu à peu le magma qui s'était précipité, se redissout, et on voit aussitôt apparaître une substance oléagineuse,

fusible vers 115°, d'une couleur légèrement ambrée, plus dense que l'eau, et qui tantôt se précipite au fond de la capsule, tantôt surnage au contraire, suivant le degré de concentration de la liqueur. On décante, et il reste la matière huileuse, qui ne tarde pas à se concréter par le refroidissement. L'acide brut ainsi préparé est dur, cassant, à peine coloré d'une légère nuance jaunâtre, mais il retient encore des quantités notables d'acide benzoïque qu'il a dissous. On l'en débarrasse par des fusions répétées dans l'eau distillée et bouillante, et enfin on achève la purification par une série de cristallisations dans l'alcool ou dans un mélange d'alcool et d'éther. L'acide benzoïque, séparé de cette manière, est réuni à celui que renfermait la liqueur décantée, puis filtré sur une toile et lavé à l'eau froide. On l'exprime avec soin, et en le soumettant à la fusion dans une capsule avec la petite quantité d'eau qu'il peut encore contenir, on ne tarde pas à en séparer une quantité nouvelle, et souvent notable, de l'acide en question, qu'il avait retenu dissous pendant la première séparation.

L'acide pur se présente en cristaux microscopiques, groupés en choux-fleurs. En les plaçant sous le microscope, on les voit sous la forme de prismes aciculaires à quatre pans. Il fond à la température de 150°. Sa densité est de 1,29 à l'état fondu. Il bout à la température de 215°. Il est volatil sans décomposition, et se dépose, pendant la distillation, sur les parois de la cornue en aiguilles aplaties, d'un éclat gras, et groupées autour d'un centre commun. Son odeur, surtout lorsqu'il a été fondu, est vive et pénétrante comme celle de tous les produits chlorés en général, mais tout à fait distincte de celle de l'acide qui lui a donné naissance.

L'acide chloronicéique traité par l'acide sulfurique fumant, se combine avec lui de manière à donner naissance à un sel soluble de baryte, représenté probablement par la formule

$$2SO^3,C^{12}H^4ClO^3,BaO,HO,$$

comme le sulfobenzoate correspondant. Traité par l'acide nitrique fumant, il donne naissance à un acide nitrogéné particulier. Distillé sur la chaux ou la baryte dans des circonstances convenables, il donne naissance à deux hydrocarbures, le premier liquide, le second solide. Il résiste à l'action prolongée d'un courant de chlore sec, même sous l'influence de la chaleur, ainsi qu'à l'action déchlorurante de l'amalgame de potassium.

Chloronicéate d'argent.—Préparé à la manière ordinaire dans les

liqueurs alcooliques, ce sel se précipite sous la forme de flocons blancs, que le lavage et la dessiccation changent en une poudre cristalline. Sa formule est

$$C^{12}H^4ClO^3,AgO.$$

Chloronicéate de baryte.—C'est une poudre blanche cristalline, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool chaud. Elle se décompose par la chaleur, en donnant un mélange de deux hydrocarbures, l'un solide, l'autre liquide ; il reste en même temps un résidu charbonneux. La formule est

$$C^{12}H^4ClO^3,BaO.$$

Chloronicéate d'ammoniaque.—Récemment préparé par saturation directe de l'acide chloronicéique dissous dans l'alcool, le chloronicéate d'ammoniaque cristallise en larges lames micacées qui finissent par s'altérer à la lumière, et par se colorer en brun en devenant acides au papier de tournesol. A l'état pur, ce sel est fusible et volatil sans décomposition. Sa formule est

$$C^{12}H^4ClO^3,AzH^3HO.$$

Éther chloronicéique.—Ce corps se présente sous la forme d'un liquide incolore. Sa densité est de 0,981 à 10 degrés. Il bout à 230 degrés. On le prépare à la manière ordinaire, au moyen d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux, et on le débarrasse, par une rectification sur de la litharge, de l'acide qu'il pouvait retenir en dissolution. La formule est

$$C^4H^5O,C^{12}H^4ClO^3,$$

Amide chloronicéique. — On l'obtient aisément en abandonnant dans un flacon pendant quelque temps une solution alcoolique de l'éther au contact de l'ammoniaque. L'amide cristallise, par l'évaporation, en lames incolores douées d'un éclat gras, fusibles à la température de 108°. L'auteur représente sa formule par

$$C^{12}H^4ClO^2,AzH^2.$$

Soumis aux agents d'oxydation, l'acide chloronicéique donne naissance à quelques produits dignes d'intérêt. L'acide nitrique

fumant l'attaque avec violence, le dissout bientôt, et il ne tarde pas à se déposer un nouveau corps azoté soluble dans l'alcool, et cristallisé en larges lames micacées douées d'un éclat gras. C'est l'acide nicéique, dans lequel l'hydrogène a été remplacé par la vapeur nitreuse.

Il a pour formule

$$C^{12}H^4Cl(AzO^4)O^4.$$

Dans une préparation de l'acide précédent, M. Saint-Èvre a reconnu que les eaux mères contenaient un nouveau produit cristallisé en aiguilles blanches, dans lequel l'acide nitrique a diminué encore la proportion du carbone ; ce composé aurait pour formule :

$$C^{10}H^4Cl(AzO^4)O^4.$$

Ce serait de l'acide citraconique, dans lequel deux équivalents d'hydrogène auraient été remplacés, l'un par du chlore, l'autre par l'équivalent de vapeur hyponitrique.

L'acide chloronitrocéique forme très-bien un éther représenté par

$$C^4H^5O,C^{12}H^3Cl(AzO^4)O^3.$$

Lorsqu'on distille l'acide nitronicéique sur un excès de chaux ou de baryte, on obtient, de 290 à 295°, un produit liquide, que M. Saint-Èvre nomme *nicène monochloré*, $C^{10}H^5Cl$; plus tard, apparaît un produit solide d'un jaune citron, qui est le *paranicène* $C^{10}H^6$.

Le nicène monochloré est un liquide à peine coloré en jaune, qui se fonce rapidement à l'air ; sa densité est de 1,141 à + 10° ; il bout de 292 à 294°.

Sa densité de vapeur est 7,52 par l'expérience, et 6,98 par le calcul.

L'acide nitrique fumant l'attaque avec violence et donne un produit résinoïde qui, traité par l'alcool à 36°, laisse d'abord déposer une matière amorphe, puis un corps cristallisé en aiguilles soyeuses, solubles dans l'alcool et l'éther.

Ce corps cristallin a pour formule : $C^{10}H^4Cl,AzO^4$.

Sa solution alcoolique, additionnée d'ammoniaque, puis d'hydrogène sulfuré, donne un liquide violacé qui, évaporé à siccité, et,

repris par l'acide hydrochlorique pur et étendu, fournit de l'hydrochlorate de chloronicine :

$$C^{10}H^{6}ClAz,HCl.$$

Ce sont des cristaux d'une légère teinte jaune très-claire. Ils sont fort solubles dans l'eau, même à froid. Au bout de quelque temps de séjour à l'air et à la lumière, dans des flacons qui les renferment, leur surface brunit, et ils se décomposent peu à peu. En reprenant par l'eau, le sel se dissout de nouveau, et lorsqu'on filtre la solution, il reste un dépôt brunâtre sur le filtre. Le sel, purifié par plusieurs cristallisations, conserve toujours une légère réaction acide au papier de tournesol. En dissolution concentrée, il est précipité par les bichlorures de platine et de mercure, ainsi que par la solution de tanin. Lorsqu'on ajoute à la dissolution concentrée quelques gouttes d'ammoniaque liquide, la liqueur prend immédiatement une teinte d'un rouge hyacinthe, et l'alcaloïde, que l'acide chlorhydrique retenait en combinaison, se précipite, sous forme de flocons brunâtres.

Chloronicine.—La chloronicine se présente sous forme de flocons bruns, solubles dans l'eau lorsque celle-ci est ajoutée en excès. Quelques gouttes des acides chlorhydrique, nitrique, acétique ou oxalique étendus, produisent immédiatement à froid le même effet. Lorsque la liqueur est abandonnée quelque temps à elle-même, lors même que la saturation a été aussi exacte que possible, et qu'on essaye de laver à l'eau, la liqueur devient ammoniacale, par suite de la décomposition du produit. Du reste, ce dernier ne possède aucunement la réaction alcaline; il est soluble, en petite quantité, dans l'éther, et lorsqu'on fait évaporer ce dernier, il l'abandonne à l'état d'une huile légèrement colorée en brun. Celle-ci est soluble de nouveau, et intégralement, dans l'acide chlorhydrique étendu et froid; mais lorsqu'on essaye de précipiter par l'ammoniaque, il se forme une substance qui, par ses caractères physiques au moins, présente entièrement l'apparence de la paranicine. La formule de la chloronicine est

$$C^{10}H^{6}ClAz.$$

Acétate de chloronicine. — On lave rapidement à l'eau le précipité de chloronicine; on le porte ensuite dans le vide, en enveloppant la cloche de la machine d'un papier noir. Lorsque la matière

est sèche, on la dissout dans l'acide acétique étendu, qu'on fait évaporer dans le vide sec. L'acétate de chloronicine cristallise en prismes à quatre pans légèrement colorés en jaune, et altérables à la lumière et à l'air humide. Ce sel conserve toujours une réaction acide, lors même qu'il a été purifié par plusieurs cristallisations. Sa composition s'accorde avec la formule

$$C^{10}H^{6}ClAz,C^{4}H^{4}O^{4}.$$

Chloroplatinate de chloronicine.—On le prépare en ajoutant du bichlorure de platine à une solution aqueuse de chlorhydrate. En concentrant avec ménagement les liqueurs, il se forme bientôt un précipité grenu, jaune foncé, qui est le sel en question. On n'a plus qu'à le laver à l'éther, qui en dissout une petite quantité, en même temps qu'il enlève le bichlorure de platine en excès, et on le sèche au bain-marie d'abord, et ensuite dans le vide. L'auteur en formule la composition par

$$C^{10}H^{6}ClAz,ClH,PtCl^{2}.$$

Paranicène. — $C^{10}H^{6}$ ou mieux $C^{20}H^{12}$. C'est le corps solide qui distille en dernier lieu. Il est citrin, d'une odeur et d'une saveur pénétrantes, soluble dans l'alcool et l'éther. Il cristallise en larges lames que l'on comprime dans des papiers absorbants pour enlever un peu de chloronicène; on le purifie en le volatilisant une seconde fois sur de la chaux.

Il pèse 1,24; sa vapeur a donné 4,79. La théorie indique 4,62 pour $C^{20}H^{12}$.

Paranicène nitrogéné, $C^{20}H^{11},AzO^{4}$.— Le paranicène est attaqué avec énergie par l'acide nitrique fumant. Il finit par se dissoudre, et abandonne, par refroidissement, des cristaux aiguillés, solubles dans l'alcool et dans l'éther, indépendamment d'une petite quantité d'une matière résinoïde, dont il est aisé de se débarrasser par des cristallisations successives.

Paranicine. — En traitant la paranicine comme le nicène monochloré, on devrait obtenir et on obtient en effet un nouvel alcaloïde, qu'on dissout, comme le premier, dans l'acide chlorhydrique étendu. Le chlorhydrate de paranicène se dépose en cristaux octaédriques, altérables à l'air, à la chaleur et à la lumière, mais beaucoup plus stables cependant que ceux du chlorhydrate de chloroni-

cène. La paranicine est précipitée par l'ammoniaque, sous forme de flocons d'un jaune clair, insolubles dans l'eau, solubles au contraire dans l'éther. Après sa précipitation par l'ammoniaque, elle se redissout immédiatement, et à froid dans les acides chlorhydrique et acétique purs et étendus. Elle est précipitée de ses dissolutions salines par le bichlorure de platine.

Dissoute dans l'éther immédiatement après sa précipitation, et évaporée, elle se transforme en une huile de couleur ambrée, soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, précipitable en flocons neigeux et incolores par l'ammoniaque, solubles dans l'éther à froid, mais qui, après évaporation, se déposent simplement sous la forme solide, sans passer par un état intermédiaire. La formule est

$$C^{20}H^{13}Az.$$

Chlorhydrate de paranicine.—Ce sel cristallise en petits cristaux octaédriques, solubles dans l'eau même à froid, et ayant une réaction acide au papier de tournesol. Sa formule se représente par

$$C^{20}H^{13}Az,ClH.$$

Chloroplatinate de paranicine, $C^{20}H^{13}Az,ClH,PtCl^2$. — Ce sel se présente sous la forme d'un précipité cristallin, à peine soluble dans l'éther, qui en dissout cependant de petites quantités; il fond à la longue, et s'altère à l'air et à la lumière.

228. — Sur les phénides; par MM. Gerhardt et Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXVIII, p. 170.)—**Sur la série diphénique;** par les mêmes (*ibid.,* t. XXIX, p. 489).

Voici les faits positifs qu'on peut dégager de la communication de MM. Gerhardt et Laurent : 1° Si l'on fait agir du chlorure de benzoïle sur du phénol (acide phénique), il se dégage de l'acide hydrochlorique et il se fait une masse solide, d'où l'on peut retirer un corps cristallisant en prismes et insoluble dans l'eau, que les auteurs nomment *phénide benzoïque.*

La réaction se produit suivant la règle que M. Cahours a parfaitement indiquée pour les cas analogues

$$\underset{\text{Chlorure de benzoïle.}}{C^{14}H^5ClO^2} + \underset{\text{Phénol.}}{C^{12}H^6O^2} = \underset{\text{Phénide benzoïque.}}{C^{14}H^5O^2,C^{12}H^5O^2} + ClH$$

La potasse et l'acide sulfurique concentré convertissent ce produit en acides benzoïque et phénique.

2° Le chlorure de benzoïle agit de même sur le phénol bi et trinitrique ; on obtient ainsi :

Phénide benzoïque binitrique $= C^{14}H^{5}O^{2},C^{12}H^{3}O^{2}$
$2(AzO^{4})$

» » trinitrique $= C^{14}H^{5}O^{2},C^{12}H^{2}O^{2}$
$3(AzO^{4})$

Ces deux corps sont jaunes et cristallisés en belles paillettes rhombes.

3° Lorsqu'on fait agir le perchlorure de phosphore sur le phénol (mode de réaction également découvert et décrit par M. Cahours) on obtient le chlorure de phényle $C^{12}H^{5}Cl$, huile pesante qui, au contact de l'eau et des lessives alcalines, régénère le phénol.

4° L'azobenzide de M. Mitscherlich $C^{24}H^{10}Az^{2}$, donne avec l'acide nitrique deux composés indifférents qui s'expriment par :

$C^{24}H^{9}Az^{2}$
AzO^{4}
et $C^{24}H^{8}Az^{2}$
$2AzO^{4}$

Le produit binitré se convertit par l'hydrosulfate d'ammoniaque en un alcaloïde, que les auteurs nomment *diphénine* $C^{24}H^{12}Az^{4}$: on voit que l'ammoniaque a transformé les deux molécules hyponitriques.

5° L'azoxibenzide de M. Zinin $C^{24}H^{10}Az^{2}O^{2}$ donne un composé nitré indifférent, lequel se désoxyde en partie par la potasse alcoolique. (Absence complète de formules et de définitions chimiques.)

6° Le phénol binitrique donne, par le sulfhydrate d'ammoniaque, un acide en aiguilles brun noir, qui renferme

$C^{24}H^{12}Az^{2}O^{2}+2HO$
$2(AzO^{4})$

et dont le sel d'argent contient

$C^{24}H^{11}Az^{2}O^{2},AgO$
$2(AzO^{4})$

Le lecteur comprend que des recherches aussi considérables que

celles qui précèdent exigeaient bien plusieurs communications académiques, et ne pouvaient pas se produire sans un grand renfort de lois, de propositions nouvelles, de tableaux immenses et de diatribes contre le dualisme : les auteurs n'y ont pas manqué.

229. — Analyse de la chloropicrine; par M. Cahours (*Revue scientifique*, t. XXXIV, p. 170).

La chloropicrine que M. Stenhouse a fait connaître (voir *Annuaire de Chimie*, 1849, p. 359) doit se représenter par C^2Cl^3,AzO^4. C'est du chloroforme nitré ainsi que M. Gerhardt l'a établi depuis longtemps; ce corps prend donc place immédiatement à côté du composé de M. Marignac, $C^2Cl^2,2AzO^4$.

230. — Combinaisons de la succinamide avec l'oxyde d'argent; par MM. Laurent et Gerhardt (*Revue scientifique*, t. XXXIV, p. 108).

La succinamide $C^8H^4O^4,AzH$, dérive du succinate d'ammoniaque $C^8H^6O^8,AzH^3$, par l'élimination de 4 équivalents d'eau.

Cette substance cristallise, comme on sait, avec 2 équivalents d'eau, qui suivant MM. Laurent et Gerhardt se perdraient déjà à l'air libre.

M. Fehling a analysé la combinaison qu'elle forme avec l'oxyde de plomb : MM. Laurent et Gerhardt ont constaté qu'on pouvait la faire bouillir avec la potasse caustique sans produire de combinaison. Mais si l'on porte à l'ébullition une solution alcoolique de succinamide, additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque, et qu'on y ajoute du nitrate d'argent, il se forme par le refroidissement des aiguilles qui consistent en prismes à quatre faces terminées par une pyramide.

Cette combinaison est peu soluble dans l'eau froide, fort soluble dans l'eau chaude, soluble en toutes proportions dans l'ammoniaque, soluble dans l'alcool chaud qui la dépose par le refroidissement.

Elle renferme :

$$C^8H^3O^3,AzH,AgO.$$

La chaleur la fait détoner.

La combinaison précédente, dissoute dans l'ammoniaque, donne ensuite par la concentration une liqueur sirupeuse, d'où se sépa-

rent à la longue des cristaux durs et compactes dans lesquels on trouve 1 équivalent d'ammoniaque de plus :

$$C^8H^3O^3,AzH,AgO+AzH^3.$$

Si au lieu de dissoudre la combinaison argentique de succinamide dans l'ammoniaque en excès, on la fait bouillir longtemps dans l'eau avec quelques gouttes seulement d'ammoniaque, elle fixe 2 équivalents d'eau, et devient :

$$C^8H^3O^3,AzH,AgO,2HO.$$

Ce dernier composé, très-soluble dans l'eau, s'en sépare en petits parallélipipèdes brillants, qui sont des prismes droits, courts, à base rhombe d'environ 75°.

Toutes ces combinaisons argentiques sont détruites par l'acide hydrochlorique et régénèrent de la succinamide.

231. — Sur l'équivalent de la mannite; par M. Knop (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVIII, p. 362).

MM. Liebig et Pelouze avaient représenté la mannite par la formule $C^6H^7O^6$, et cette formule a été confirmée par M. Favre; plus tard, MM. Knop et Schnedermann proposèrent la formule $C^8H^9O^8$ (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 323), sur la foi de résultats analytiques qu'ils obtinrent avec l'acide sulfomannitique.

Les expériences de M. Favre ont été faites avec une combinaison formée par la mannite et l'oxyde de plomb, combinaison que ce chimiste considérait comme constante ; cependant M. Knop, qui a répété les expériences de M. Favre, conteste la constance de la composition du mannitate de plomb, mais il hésite également sur celle de l'acide sulfomannitique.

Cet acide n'ayant pas fourni de résultats concordants, l'auteur chercha d'autres combinaisons constantes ; les seules qu'il ait trouvées et qui le sont plus ou moins, sont la combinaison de la mannite avec l'acide formique et la mannite nitrique ou mannite explosive.

La première fut obtenue en faisant fondre de la mannite avec de l'acide oxalique ; quand on expose ces deux substances à une température de 110°, qu'on laisse peu à peu tomber à 100° et à 96°, on obtient, au bout de six à huit heures, un liquide sirupeux à chaud

et qui se solidifie par le refroidissement. Pendant tout le temps, il se dégage de l'acide formique et de l'acide oxalique; le produit est soluble dans de l'alcool à 90 pour 100 et s'y décompose bientôt en mannite et acide formique; cette scission se produisait encore toutes les fois qu'on mettait la mannite formique en contact avec des bases.

M. Knop s'est fondé sur cette décomposition pour déterminer l'équivalent de la mannite; il a constamment obtenu des résultats qui s'accordaient avec la formule $C^6H^7O^6$ pour la mannite; ainsi en analysant, d'une part, la mannite formique, dosant, d'un autre côté, la chaux ou la baryte qui avaient été fixées par l'acide formique mis en liberté, il a constamment obtenu des résultats qui s'accordaient à faire considérer la mannite formique comme composée de 1 équivalent de mannite et de 1 équivalent d'acide formique.

M. Knop n'a pas analysé la mannite nitrique, qu'il considère comme la seule combinaison de la mannite qui jouisse d'une composition constante, mais il pense que si la formule $C^{12}H^9O^7+5AzO^5$ que M. Stenhouse en a donnée est exacte, la mannite doit être représentée ainsi que l'ont fait MM. Liebig et Pelouze.

L'auteur indique encore quelques réactions propres à la mannite nitrique. Le zinc, le cuivre et le fer décomposent rapidement la mannite nitrique dissoute dans l'alcool; la décomposition est activée par la présence de l'acide chlorhydrique ou du sel ammoniac.

30 grammes de mannite explosive dissoute dans environ 300 grammes d'alcool ont été mis à digérer dans un ballon avec de la tournure de fer; au bout de huit jours, le fond du ballon était recouvert d'une couche d'oxyde, la décomposition renfermait environ un $\frac{1}{2}$ gramme d'un sel ammoniacal. Traité par du sulfure ammonique, le dépôt d'oxyde de fer donna un sel ammoniacal à acide organique volatil.

M. Knop pense que les produits de la décomposition de la mannite nitrique doivent, en grande partie, s'être dégagés à l'état de gaz.

232. — Sur l'industrie des sucres; par M. Barreswil (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XVII, p. 351).

Le traitement économique et perfectionné des jus sucrés est une question à l'ordre du jour : la plupart des notes publiées à ce sujet

sont peu scientifiques, néanmoins il est possible d'en extraire quelques faits qui ont été très-convenablement indiqués dans un court résumé que nous empruntons à M. Barreswil.

« La canne et la betterave recèlent un jus sucré; on brise la première, on râpe la seconde; et par la pression on isole le liquide aussi exactement que possible. Toutefois, une partie reste dans la bagasse de la canne, dans la pulpe de la betterave; ici elle sert à la nourriture des bestiaux, là elle est utilisée, agit comme combustible. Le parti qu'on en retire est-il le meilleur? Des essais sont tentés qui diront si l'on a profit à extraire tout le sucre, soit en divisant mieux la canne, soit en lavant la pulpe de la betterave.

« Le jus sucré n'est pas une simple dissolution du sucre dans l'eau : c'est une séve complexe dont le sucre est toutefois le principe dominant. Comme toutes les séves, elle renferme des matières organiques, azotées, communes aux plantes et aux animaux, des ferments, véritables ennemis du sucre qu'ils transforment rapidement en produits divers selon les circonstances (alcool, acide lactique, butyrique, etc.) et qui de plus se colorent à l'air, soit spontanément, soit par l'action combinée de l'air et du fer de l'ustensillage employé, comme une pomme se colore par le contact de la lame du couteau.

« Le premier soin est de mettre le sucre à l'abri des ravages de ces ferments.

« M. Mège rappelle la méthode d'Achard; il recommande l'emploi de l'acide sulfurique qui donne un jus limpide et incolore, mais qui peut-être altère le sucre.

« M. Melsens, suivant l'idée de Prout, préconise l'usage de l'acide sulfureux qui prévient toute coloration de jus, toute action du ferment, et permet d'obtenir du premier coup du sucre en pain sans raffinage, et peut-être de ramener les procédés de fabrication du sucre à la simplicité de ceux que l'on emploie pour l'extraction du sel. Ce système est des plus attrayants. Si l'emploi de l'acide sulfureux est sans danger pour le sucre, il aura l'avantage d'une immense économie; mais si le sucre doit être atteint par le réactif, il sera, au plus, limité à ces pays où la fabrication est tellement arriérée qu'une partie notable du sucre étant perdue par le système actuel, on considère comme un avantage d'obtenir des produits aussi abondants, plus beaux, s'ils sont meilleurs avec moins de dépense.

« Dans le système généralement suivi, on isole les ferments en les

précipitant au moyen de la chaux qui les coagule et les entraîne. Ce moyen est bon : la chaux est un réactif à bon marché ; elle donne d'excellents résultats, mais elle présente un inconvénient : elle se dissout dans le sucre ; et comme il faut en mettre trop pour en mettre assez, l'excès qu'on emploie redissout une partie des ferments et le remède devient poison. Le sucre se colore et les sirops sont visqueux.

« Les fabricants, pour la plupart, mettent le moins possible de chaux, et comptent sur le noir animal pour enlever le léger excès qu'ils maintiennent. Quelques-uns en emploient davantage et les neutralisent, ceux-ci par le sulfate d'alumine, ceux-là par le sulfate de zinc, le phosphate acide de chaux, etc. ; d'autres par des réactifs insolubles, l'acide stéarique, la silice, l'acide pectique, l'acide humique.

« M. Kuhlmann emploie l'acide carbonique, et ne craint pas de forcer la proportion de la chaux. M. Rousseau sature complétement de chaux la matière sucrée, de manière que le réactif ne porte plus seulement sur les substances à précipiter mais encore sur le sucre lui-même en totalité, et comme M. Kuhlmann il sature l'excédant de chaux par l'acide carbonique.

« Quelque procédé qu'on emploie, le sucre est plus ou moins débarrassé de ses ferments ; le noir animal complète plus ou moins l'épuration. On évapore, on concentre la liqueur au point de la rendre cristallisable, et le refroidissement sépare le sucre à l'état de cristaux imprégnés d'un sirop d'autant plus visqueux et coloré qu'on a opéré sur des sucs moins épurés. Ce mélange de cristaux et de sirop est abandonné au repos dans des formes où les cristaux agglomérés sont par l'égouttage séparés du liquide ; il peut également être placé dans des appareils à force centrifuge, grandes toupies d'Allemagne garnies de toile métallique, et mises en mouvement avec une extrême vitesse.

« Cristaux et sirops sont projetés contre les parois : le sirop passe, le sucre reste retenu par la toile métallique. Le premier procédé est lent et opère en plusieurs semaines, le second ne demande que quelques minutes ; mais lequel des deux donne le rendement le meilleur ? C'est ce qu'on ne saurait dire encore : les avis sont partagés.

« Les jus sucrés donnent des premiers, des seconds, des troisièmes produits tercés, clairés ou passés à l'appareil centrifuge, cristallisés

ou tapés en pain. Par des procédés divers, ils fournissent le plus possible de matière cristallisable; enfin ils laissent pour résidu un liquide visqueux, qui, après plusieurs mois de repos, fournit quelques cristaux, puis refuse de cristalliser, empêché qu'il est par les corps étrangers qu'il renferme. C'est la mélasse. On fait un sirop de la mélasse de cannes, à l'usage de certains départements dans lesquels elle remplace le sucre en tous usages. On convertit en alcool la mélasse de betteraves, qui donne, en outre, pour produit ultime des sels de potasse.

« MM. Dubrunfaut et Leplay tentent de retirer des mélasses le sucre cristallisable et de ne laisser plus comme résidu ou mélasse à distiller qu'un produit inerte, ne cristallisant plus, non pas parce qu'il est impur, mais parce qu'il ne contient plus de sucre cristallisable.

« Ils traitent la mélasse par le sulfure de baryum ou la baryte qui y produisent un précipité composé de sucre et de baryte peu soluble surtout à chaud, qu'ils lavent et dont ils retirent le sucre en isolant la baryte par un acide (sulfurique ou carbonique). Tels sont les procédés nouveaux qui s'adressent plus spécialement aux fabricants.

« Celui de M. Scoffen est surtout, au moins jusqu'ici, applicable au raffinage.

« Les sucres de toutes provenances, de toutes fabrications sont livrés au raffinage; ils sont plus ou moins impurs.

« M. Scoffen les purifie par l'acétate de plomb basique qui ne précipite pas le sucre et isole les matières organiques qui s'opposent à l'évaporation du jus et à la cristallisation des sucres; mais les composés de plomb sont vénéneux et d'autant plus dangereux qu'ils sont sucrés, et qu'on ne peut être, par la saveur, averti de leur présence. M. Scoffen les isole d'une manière complète, du moins il l'assure et les premiers chimistes anglais l'attestent, il les isole par l'acide sulfureux.

« Le procédé Scoffen peut être destructeur du sucre, mais il permet, dit-on, d'obtenir les produits les plus beaux des sucres dont on ne pouvait jusqu'ici tirer que des qualités inférieures.

« Tous ces procédés ont leur importance; tous demandent à un égal degré l'attention des industriels pour toutes les expériences qui ont été faites en grand, qui ont toutes donné lieu à des rapports les plus favorables; pourtant quelques-uns sont définitivement condamnés, et quelques-uns sans doute le seront encore; l'expérience

et la discussion des faits peuvent seules prononcer. Or l'expérience, en fabrication, n'est pas d'un jour ni même d'une saison, et la discussion des faits ne saurait être établie dans un article d'ensemble. »

233. — Sur les sucres; par M. Dubrunfaut (*Institut*, 1849, n° 813, p. 242).

M. Dubrunfaut résume très-brièvement ses recherches et les relie à des recherches antérieures dans les termes suivants : « Nous pensions avoir surabondamment prouvé que le sucre interverti et ses similiaires, les sucres de fruits, ne sont pas chimiquement simples, ainsi que MM. Mitscherchih et Soubeiran l'avaient déduit de leurs expériences. Nous pensions avoir suffisamment établi, par une expérience fort simple et facile à répéter, que le glucose cristallisé qu'on sépare du sucre de fruits, n'est pas le résultat de la transformation moléculaire d'un sucre doué de rotation à gauche, en un autre sucre doué de la rotation à droite, mais bien le résultat d'une simple analyse analogue à toutes les analyses de même genre que la cristallisation opère tous les jours sous nos yeux. Dans la même note nous avions conclu de nos expériences qu'il y avait une grande analogie entre la composition du sucre de fruits et celle des miels, et que les différences essentielles que nous avions constatées, consistaient en ce que le miel contenait, 1° du sucre de canne caractérisé par l'action inverse du ferment sur cette sorte de sucre ; 2° par la propriété qu'offre le vesou de miel dans sa fermentation, de subir une inversion à droite vers les derniers termes de cette réaction, propriété qui, selon nous, pourrait révéler un sucre nouveau.

«Dans la même note encore, après avoir démontré expérimentalement dans les sucres de fruits l'existence d'un sucre incristallisable, doué entre autres propriétés caractéristiques d'un pouvoir rotatoire énergique vers la gauche, nous avions émis avec réserve cette conséquence probable de nos expériences, savoir : que le sucre interverti et ses similaires étaient probablement formés de deux sucres à rotations antagonistes, dont le glucose cristallisé serait l'un et dont l'autre serait le sucre incristallisable que nous avions isolé. — Cette théorie, que nous avons émise sous forme conjecturale en septembre 1847, nous pouvons la donner aujourd'hui comme une théorie vraie, résultant rigoureusement de nombreuses expériences, et donnant une explication satisfaisante de tous les faits connus et

bien observés. Ne pouvant rédiger en ce moment, sous forme de mémoire, les longues et minutieuses expériences que nous avons entreprises depuis longtemps pour débrouiller le chaos des espèces de sucre, et arriver ainsi à établir une monographie satisfaisante des corps sucrés, nous nous bornerons aujourd'hui à faire connaître quelques-uns de nos résultats, surtout en ce qui se rattache immédiatement au sujet de cette communication; nous les diviserons suivant l'ordre de nos recherches.

« 1° *Sur le sucre interverti et ses similaires.*— Le sucre de canne bien interverti par les acides faibles ou le ferment, est essentiellement formé de deux espèces de sucres différents, mélangés ou combinés, à équivalents égaux. L'une de ces espèces est le glucose cristallisé, anciennement connu, et qui, à l'état anhydre, a pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.

« L'autre espèce est un sucre incristallisable, qui, desséché à 100°, a la même composition que le glucose, la même formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, et qui, sous le même poids, donne par fermentation les mêmes quantités d'alcool et d'acide carbonique que le glucose.

« Ce sucre nouveau possède un pouvoir rotatoire à gauche, qui est quadruple de celui que possède le sucre interverti observé à la même température et dans les mêmes conditions. Sa rotation, prise à 14° centigrades de température, subit, en passant à 52°, un affaiblissement égal à $\frac{9}{37}$. Il forme avec la chaux une combinaison basique soluble, analogue à celle que donne le glucose, altérable comme cette dernière, absorbant l'oxygène de l'air, et donnant, dans ce cas, naissance à des corps nouveaux qui n'ont pas été examinés. Ce sucre forme, en outre avec la chaux, un composé peu soluble, cristallisable en prismes aiguillés microscopiques. Ces cristaux caractéristiques n'ont pas encore été analysés, mais on a pu constater qu'ils ne contiennent pas moins de 6 équivalents de base pour 1 équivalent de sucre. Ils sont altérables dans l'eau; l'air et la chaleur favorisent cette altération, qui se manifeste par la liquéfaction, puis par la disparition du corps sucré.

« Le sucre de canne, chauffé seul en présence de l'eau, ainsi que l'a expérimenté M. Soubeiran, ou chauffé en présence des acides dilués, ainsi que l'a pratiqué M. Malagutti, subit des altérations qui l'intervertissent et qui détruisent ensuite le sucre liquide, à l'exclusion du glucose. Ces observations, suivies avec la fermentation alcoolique, l'alambic d'essai et les appareils de polarisation,

fournissent l'une des démonstrations les plus élégantes que nous puissions donner de la composition du sucre de fruits. Le sucre liquide est identique avec celui que l'on prépare avec l'inuline, et que M. Bouchardat a fait connaître avec une rotation qui témoigne de son impureté.

« 2° *Sur les miels.*—Les miels du commerce récemment récoltés, contiennent des proportions variables de sucre de canne, qui existe exclusivement dans la partie liquide. Ce sucre disparaît avec le temps, et cette disparition est due surtout à l'action inversive du ferment naturel qui est contenu dans ces produits. La saveur caractéristique des miels est due à la présence d'éléments développés par une fermentation alcoolique. Les miels, suivant leur consistance et la température à laquelle on opère, fournissent de 20 à 30 pour 100 de glucose par la pression. L'eau mère dévie alors fortement à gauche. Les miels qui se sont solidifiés, refondus, reprennent, dans des circonstances favorables, leur consistance primitive. Les miels abandonnés à eux-mêmes dans des vases mal bouchés et placés dans des caves, subissent une fermentation lente, sous l'influence de leur ferment naturel et d'un temps très-long. Ici, contrairement aux phénomènes d'analyse qui se passent dans les fermentations opérées à basse densité avec le ferment de bière, l'action du ferment se porte d'abord sur le sucre liquide, et laisse un vesou dans lequel se concentre le glucose. Un miel qui portait 1350 de densité est tombé, au bout de trois ans, à 1150 ; il contenait quelques centièmes d'alcool ; le reste de l'alcool s'était évaporé, il n'y avait eu que de faibles traces de production d'acide lactique.

« Les miels contiennent tous, sans exception, une grande proportion de sucre de fruits, d'où l'on peut séparer facilement, à l'aide de la chaux, notre sucre liquide incristallisable, avec toutes les propriétés que nous lui avons assignées.

« Les miels contiennent, outre le sucre de canne et les éléments du sucre de fruits, un excès de glucose ou un autre sucre à haute rotation à droite, que l'on retrouve dans le vesou qui a subi une fermentation alcoolique jusqu'au terme où la rotation est passée notablement à droite.

« La propriété laxative des miels, contrairement à l'opinion de Guilbert, paraît résider dans le sucre liquide et non dans la matière solide. La cristallisation des miels s'opère avec une expansion telle, qu'elle briserait les vases qui les contiennent, si on ne leur laissait les

moyens de se dilater librement. L'intervention de l'air est indispensable à cette cristallisation comme à celle des glucoses.

« 3° *Sur les raisins desséchés ou effleurés.* — Les expériences faites par M. Biot, sur les raisins, pour établir le fait remarquable que la science admet depuis dix-sept ans, savoir : que les concrétions glucosiques déviant à droite que l'on trouve dans les raisins, sont le résultat d'une transformation qu'éprouve le sucre de fruit, dont la rotation est à gauche ; ces expériences, disons-nous, sont exactes, mais la conséquence qu'on en a tirée est inexacte, parce que les expériences qui lui ont servi de base n'ont pas été instituées d'une manière rigoureuse. Les concrétions se manifestent d'abord dans le voisinage du pédoncule et des tissus vasculaires, où l'air favorise sans doute la cristallisation.

« Le sucre, dans les raisins intègres, ne subit pas plus de transformation qu'il n'en subit dans les sirops de ce fruit. En effet, les raisins secs concrétés ou non concrétés, mais conservés dans des conditions qui écartent les chances de fermentation ou d'autres altérations, donnent, après leur solution dans l'eau, une même rotation et une rotation qui a la même intensité pour des dissolutions de même densité, et observées à la même température.

« Les raisins secs et concrétés que l'on trouve dans le commerce, et dont les sirops tournent le plan de polarisation des rayons lumineux d'une manière si prononcée vers la droite, ainsi que M. Biot l'a observé le premier, ont tous subi sous l'influence du temps et des agents extérieurs, des altérations qui attaquent d'abord le sucre liquide. Deux ordres de phénomènes, faciles à constater, produisent surtout ce résultat, soit isolément, soit concurremment, ce sont : 1° Une fermentation analogue à celle que nous avons signalée pour le miel altéré spontanément ; 2° l'invasion d'insectes divers, et notamment d'*acarus farinæ,* dont on retrouve des traces nombreuses dans tous les raisins vieillis et blanchis ; l'action de ces insectes se porte de préférence sur le sucre liquide. Nous possédons en effet un bocal de raisins écrasés qui, après avoir subi la cristallisation glucosique, a été depuis deux ans, parfaitement analysé par l'*acarus farinæ.* Ces insectes ont dévoré le sucre liquide, et n'ont laissé que du glucose cristallisé à peu près pur. Nous possédons également des échantillons de miels analysés par des fourmis, qui ont dévasté le sucre, après l'avoir amené à l'état de glucose, par l'élimination du sucre liquide. Nous possédons encore un bocal de raisins secs, con-

servés avec le contact libre de l'air; ils ne se sont pas concrétés, ils se sont au contraire fortement amollis en fermentant, et leur sirop dévie le plan de polarisation à droite. »

234. — Nouveau procédé pour l'extraction du sucre de la canne et de la betterave; par M. Melsens (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 273).

Cette dissertation de quarante pages environ sur l'emploi du bisulfite de chaux dans l'extraction du sucre de canne ou de betterave restera comme un triste monument des illusions chimiques appliquées aux opérations industrielles. Après avoir soulevé prématurément et imprudemment la presse, après avoir ému les praticiens les plus respectables et terrifié même quelques intérêts, l'auteur est venu expier l'agitation ridicule qu'il avait produite. Il lui a fallu signer son œuvre et la rendre publique; la vraie science n'a rien à y voir, et le charlatanisme y trouvera, à travers les assurances du langage et tous les artifices du savoir, un châtiment si rude qu'il serait cruel d'y rien ajouter.

235. — Sur le sucre qui se trouve dans les fleurs du rhododendron ponticum; par M. Sthamer (*Archiv der Pharmacie,* t. CIX, p. 151).

M. Braconnot a depuis longtemps établi que le sucre, qui se trouve dans les nectaires des fleurs, est du sucre de canne. Fourcroy et Vauquelin, qui ont examiné le suc sucré du rhododendron, y ont soupçonné la présence d'un sucre analogue au sucre de canne.

M. Sthamer a reconnu qu'en effet le suc du *rhododendron ponticum* doit ses propriétés au sucre de canne.

236. — Dosage du sucre de lait; par M. Poggiale (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XV, p. 411).

L'auteur conseille de doser la lactine contenue dans le lait, soit par le procédé de M. Barreswil, soit à l'aide de l'appareil de polarisation construit par M. Soleil.

Ce serait, suivant M. Poggiale, un moyen de connaître la richesse du lait d'une manière rapide et rigoureuse; mais on ne conçoit guère qu'il en soit ainsi, puisque la fraude la plus ordinaire consiste dans la soustraction de la crème, et l'absence ou la présence de celle-ci ne change rien, comme on le voit, à la proportion du sucre de lait.

Toutefois ce procédé pourrait servir dans une étude complète du lait.

On coagule le lait par quelques gouttes d'acide acétique et on chauffe de 40° à 60°; on filtre, puis on agit sur le liquide filtré avec la liqueur bleue.

Si l'on doit faire intervenir le saccharimètre, il faut encore, après cette première filtration, ajouter du sous-acétate de plomb, qui occasionne un nouveau précipité que l'on sépare comme le premier.

237. — Analyse des substances saccharifères au moyen des propriétés optiques de leurs dissolutions et évaluation de leur rendement industriel; par M. Clerget (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVI, p. 175).

L'étude optique des substances organiques et notamment du sucre est devenue une branche spéciale de nos connaissances physico-chimiques. — M. Clerget s'y est engagé, à la suite de M. Biot, avec une grande persévérance. Nous nous bornerons à signaler dans le travail présent les indications les plus complètes que l'on possède sur la préparation de chaque liquide saccharifère (analyse de la canne, jus de betterave, sucre brut, mélasses, etc.). M. Clerget y a joint une discussion étendue du titre des dissolutions, de la dessiccation et de la décoloration, de l'influence de l'inversion et de la température, etc. Ce sont là autant de chapitres que les dimensions de l'*Annuaire* ne nous permettent pas d'analyser.

238. — Sur l'essai des sucres (*Revue scientifique*, t. XXXV, p. 435).

On applique depuis longtemps dans l'industrie un nouveau mode de dosage de sucre qui repose sur l'insolubilité du sucre en cristaux dans l'alcool déjà saturé de sucre pur, tandis que les substances étrangères, telles que la mélasse, se dissolvent dans ce liquide.

Le procédé qui a été appliqué par M. Payen et proposé depuis quelques années déjà, mérite d'être plus généralement connu, bien qu'il ne soit pas exempt de reproches.

Voici comment on opère :

On prend un échantillon moyen de sucre à essayer, que l'on divise légèrement dans un mortier pour rompre les agglomérations sans briser les cristaux ; après avoir pesé 10 grammes de ce sucre, on les introduit dans un tube de 15 millimètres environ de diamètre et de 30 centimètres de longueur, puis on ajoute environ 10 centi-

mètres cubes d'alcool anhydre pour enlever l'eau que les sucres bruts contiennent; on agite, on laisse déposer et l'on décante; ensuite on verse dans le tube environ 50 centimètres cubes de la liqueur d'épreuve, qui se prépare de la manière suivante :

On prend :

Alcool à 85°.	1 litre,
Acide acétique à 7° ou 8°.	50 centimètre cubes,
Sucre blanc sec et pulvérisé. .	50 grammes.

On ajoute le sucre à la liqueur et l'on fait dissoudre.

Cette quantité de sucre est celle qui sature la liqueur à la température de 15°, mais afin qu'elle reste saturée dans les changements de température, M. Payen suspend dans toute la hauteur du vase qui la renferme un double chapelet de cristaux de sucre candi blanc.

Le liquide ainsi préparé peut dissoudre le sucre incristallisable, la mélasse, décomposer et dissoudre le sucrate de chaux sans dissoudre le sucre cristallisable, puisqu'il en est saturé.

On ajoute donc 50 centimètres cubes de cette liqueur d'épreuve dans le tube, on agite, on laisse reposer, et dès que le liquide est clair on le décante; puis on ajoute une nouvelle quantité de liqueur d'épreuve égale à la première, on agite, on laisse reposer et l'on décante encore.

Deux ou trois lavages suffisent ordinairement pour épurer le sucre cristallisé. On fait un dernier lavage avec de l'alcool à 96° pour enlever tout le liquide saturé de sucre interposé entre les cristaux. Il ne reste plus alors qu'à recueillir le sucre sur un filtre, le dessécher et le peser.

La différence, entre le poids primitif de l'échantillon et le dernier poids obtenu indique l'eau et les substances étrangères solubles qui accompagnaient le sucre brut.

Si le sucre contenait des substances insolubles, on déterminerait leur quantité en dissolvant tout le sucre dans l'alcool faible, à 60° par exemple, filtrant et pesant le résidu resté sur le filtre.

239. — Observations sur la composition du miel et sur quelques propriétés des sucres; par M. Soubeiran (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XVI, p. 252; et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 774).

Le miel se compose, suivant M. Soubeiran, du mélange de trois sucres différents : l'un est le sucre en grains, déjà connu, un autre

est le sucre liquide qui se rapproche, par un grand nombre de caractères, du sucre de canne interverti par les acides; mais qui s'en distingue en ce qu'il ne se transforme jamais en sucre en grains, et en ce qu'il possède un pouvoir rotatoire vers la gauche beaucoup plus fort.

Le sucre liquide du miel conserve le pouvoir rotatoire vers la gauche, même après qu'il a été amené à l'état solide. Il est du petit nombre des corps sur lesquels on a pu constater ce caractère.

Le troisième sucre qui fait partie du miel se distingue du sucre en grains, en ce qu'il est intervertible par les acides, et du sucre liquide, en ce qu'il exerce la rotation vers la droite. Sa proportion, qui est assez forte dans le miel encore liquide des ruches, diminue avec le temps, et peut même disparaître entièrement dans le miel solidifié.

240. — Sur l'acide pectique artificiel; par M. Sacc (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXV, p. 218). — **Même sujet;** par M. Porter (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 115).

M. Sacc a cru convertir le ligneux du sapin en acide pectique : bien que l'identité du produit naturel et du produit artificiel ne nous semble pas fondée, et que nous acceptions sur ce point les conclusions de M. Porter, nous croyons que les indications de M. Sacc ne sont nullement dénuées d'intérêt.

Après avoir établi avec grand soin la composition du bois de sapin dont il s'est servi, M. Sacc s'exprime ainsi :

Lorsqu'on fait bouillir doucement, dans une vaste cornue 200 grammes de cette même sciure de bois, desséchée à 100 degrés centigr. avec 400 kilogr. d'eau et 2 kilogr. d'acide nitrique du commerce, il se dégage d'abord d'abondantes vapeurs nitreuses, qui finissent par disparaître totalement; on cohobe fréquemment, et au bout de quelques heures le bois change d'aspect, il devient très-blanc, semble pâteux et s'attache quelque peu au fond de la cornue; on jette alors le tout sur un entonnoir dont le tube est bouché avec quelques fragments de verre; la solution qui passe contient 15 gr, 3187 d'acide oxalique correspondant à environ trois fois le même poids de cellulose, si, comme tout semble l'indiquer, elle est douée des propriétés de la fécule. Le résidu qui se trouve dans le filtre est lavé à l'eau distillée, et par décantation dans un vase à précipiter; à mesure que l'acide qui l'imprègne disparaît, ce résidu, qui conserve

encore l'aspect de la fibre ligneuse, se dépose de plus en plus difficilement; lorsque, même au bout de 12 heures, l'eau qui le surnage est encore louche, et que, d'ailleurs elle est tout à fait neutre, on jette la substance sur une toile, on l'exprime, et on la dessèche au bain d'eau, où elle se contracte extraordinairement. De blanche et satinée qu'elle était d'abord, elle prend toute espèce de structure et devient légèrement grise; elle retient l'eau avec une grande ténacité, et devient très-facile à réduire en poudre aussitôt qu'elle est parfaitement sèche.

La substance blanche, examinée avant d'être desséchée, tout en conservant la structure du bois, a quelque chose de pâteux; elle contient :

92,5964 d'eau
pour 7,4036 de matière solide.

Elle est insoluble dans l'eau, mais si, après l'avoir mélangée avec 3 ou 4 fois son volume de ce liquide, on y jette un léger excès d'ammoniaque, on voit aussitôt cette matière blanche et opaque devenir transparente, puis se gonfler et disparaître en produisant une solution, d'où les acides les plus faibles la précipitent, en totalité, sous forme de gelée incolore, translucide et si épaisse, qu'on peut retourner le vase, dans lequel on opère, sans qu'une goutte de liquide en sorte.

Plus loin, M. Sacc donne le résultat de l'analyse élémentaire, il donne

En centièmes :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Carbone.......	40,83	42,10	42,86	41,93
Hydrogène.....	5,86	6,00	5,94	5,93
Oxygène.......	53,31	51,90	51,20	52,14

Il en déduit la formule

$$C^{14}H^{12}O^{13}.$$

Il ne doute pas qu'il a analysé de l'acide pectique produit artificiellement.

M. Porter ne reconnaît pas les vraies propriétés de l'acide pectique dans cette substance dérivée du ligneux.

Les caractères invoqués par M. Sacc en faveur de son opinion sont en résumé : 1° l'aspect de la substance; 2° sa facile solubilité

dans l'ammoniaque; 3° sa précipitation en gelée sous l'influence des acides.

Ceux sur lesquels M. Porter se fonde pour établir que la matière en question n'est pas de l'acide pectique reposent : 1° sur la manière dont les deux substances se comportent envers l'alcool ; 2° l'insolubilité du soi-disant acide artificiel dans l'eau bouillante ; 3° la différence qu'il y a entre les précipités qui se forment sous l'influence d'un excès d'alcali ; 4° l'acide retiré du bois ne fournit pas d'acide mucique quand on le fait bouillir avec l'acide nitrique tandis que l'acide pectique en produit.

Enfin M. Porter a fait l'analyse de cette matière; les résultats qu'il a obtenus ne s'accordent pas avec la composition de l'acide pectique.

En effet 100 parties de cet acide ont donné

Carbone.......	43,38	43,64	43,16
Hydrogène.....	5,84	5,97	5,78
Oxygène.......	50,78	50,39	51,06

Voici maintenant les détails des expériences de l'auteur.

200 grammes de copeaux de sapin ont été mis en digestion, pendant quelques heures, avec deux kilogrammes d'acide nitrique du commerce étendus de 400 grammes d'eau ; la masse blanche, poisseuse qu'on obtint à cette occasion fut lavée avec de l'eau distillée, puis traitée par l'ammoniaque étendue qui dissout, d'après M. Sacc, entièrement cette substance.

Cependant M. Porter a observé un léger résidu sirupeux qui était retenu sur le filtre. La dissolution ammoniacale filtrée fut précipitée par l'acide chlorhydrique.

Le précipité bien lavé fut séché à 100° ; après la dessiccation, il possédait une couleur rougeâtre.

L'acide pectique qui a servi de point de comparaison a été extrait des navets d'après le procédé de M. Chodnew (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 350).

On peut reconnaître une différence déjà pendant la préparation de l'acide pectique ; cette substance en effet devenait fibreuse quand, après l'avoir lavée avec de l'alcool, on la comprimait avec la main. Dans ce cas, au contraire, l'acide du bois restait mucilagineux.

L'acide pectique des navets était un peu soluble dans l'eau bouil-

lante et la liqueur se coagulait quand on ajoutait du sucre ou de l'alcool.

L'acide extrait du bois était insoluble dans l'eau bouillante.

Le premier se dissout rapidement dans les alcalis qui l'abandonnent complétement quand on ajoute un acide.

L'acide artificiel se dissout difficilement dans les alcalis ; le précipité qu'on en obtient au moyen des acides est d'abord transparent, mais il se prend rapidement en flocons.

Quand il est en dissolution dans une lessive alcaline concentrée, il se précipite sous forme de poudre blanche ; ce qui n'arrive jamais avec l'acide pectique.

Les différentes dissolutions métalliques se comportent de la même manière avec les deux substances.

Ces deux acides se comportent encore de même envers l'acide chlorhydrique bouillant, qu'ils rougissent, et envers l'acide sulfurique, qui noircit ; mais l'acide nitrique exerce une action toute différente ; nous avons déjà dit que l'acide de bois ne fournit pas d'acide mucique dans cette circonstance.

241. — Dosage de la fécule par voie humide; par M. Schwarz (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 54). — **Dosage du sucre et de la fécule;** par M. Fehling (*Ibid.*, t. LXXII, p. 106).

Nous possédons déjà un procédé pour doser la fécule par voie humide ; c'est celui de M. Krocker, d'après lequel on transforme cette substance en sucre au moyen de l'acide sulfurique et on fait fermenter ; la fécule est alors calculée d'après l'acide carbonique qui s'est dégagé.

M. Millon a transformé (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 484) la fécule en sucre et dosa celui-ci à l'aide du procédé de M. Barreswill : M. Schwarz a cru devoir décrire avec détails la marche à suivre dans cette conversion de l'amidon en sucre.

On se procure d'abord une dissolution fortement alcaline d'oxyde de cuivre, ce qu'on réalise au moyen de l'acide tartrique qui empêche la précipitation de l'oxyde de cuivre. Les proportions à employer sont les suivantes :

Bitartrate de potasse.	50 grammes	
Carbonate de soude.	20	
Hydrate de potasse.	40 »	dissous dans
Eau.	200 c. c.	

D'un autre côté on prépare une dissolution formée de

Sulfate de cuivre ($SO^3,CuO+5HO$).	30 grammes
Eau distillée....................	100 c. cubes

En mélangeant les deux dissolutions, on obtient une liqueur bleu foncé qu'on filtre et qu'on étend d'eau de manière à obtenir *un demi-litre* de dissolution.

Quand on opère sur de la fécule pure, on la fait sécher et on en prend 10 grammes que l'on transforme en glucose en la faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu. La liqueur est introduite dans une burette et étendue de manière à former *un demi-litre* de dissolution.

A défaut de fécule pure, on peut aussi prendre une quantité équivalente de sucre de canne que l'on transforme en glucose.

10 grammes de fécule correspondent à 10,555 grammes de sucre de canne.

Pour déterminer le titre d'une pareille dissolution, on prend 50 centimètres cubes de liqueur normale de cuivre, on la fait bouillir et on y ajoute de la dissolution sucrée jusqu'à ce que la dissolution de cuivre soit complétement décolorée et on note le nombre de centimètres cubes de dissolution de sucre qu'il a fallu employer pour amener ce résultat.

Supposons qu'il ait fallu pour cela 50 centimètres cubes; ce nombre correspond alors à un gramme de fécule.

Exemple : prenons 10 grammes de farine que nous traiterons comme on a fait plus haut pour la fécule; étendons d'eau la liqueur qui en résulte, de manière à obtenir *un demi-litre* de dissolution et versons-en, dans 50 centimètres cubes de liqueur normale de cuivre, suffisamment pour réduire tout le cuivre. Il est clair qu'il faudra, pour cela, plus de dissolution qu'il n'en a fallu quand on opérait sur de la fécule pure. Supposons qu'il en faille 75 centimètres cubes, ces 75 centimètres cubes correspondent, par conséquent, à 1 gramme de fécule pure.

Les 500 centimètres cubes correspondront donc à 6,666 grammes de fécule et par conséquent les 10 grammes de farine renferment 6,666 grammes de fécule.

Tel est le procédé de M. Schwarz. M. Fehling le modifie pour les proportions de sulfate de cuivre, etc. à employer, car il s'est assuré que la liqueur cuivrique se décompose rapidement sous l'in-

fluence des rayons solaires et qu'elle ne se conserve pas même à la lumière diffuse.

M. Fehling a fait de nombreuses expériences pour déterminer les proportions convenables; il s'est assuré qu'un équivalent de glucose =180, réduisait 10 équivalents de sulfate de cuivre cristallisé =1247,5.

Pour préparer la liqueur cuivrique, il fait dissoudre 40 grammes de sulfate de cuivre cristallisé dans 160 grammes d'eau; puis il prépare une dissolution faite avec 600 à 700 grammes de lessive de soude caustique d'une densité de 1,12 et de 160 grammes de tartrate neutre de potasse dissous dans un peu d'eau; il mélange le tout et il ajoute de l'eau en quantité suffisante pour former 1154,4 centimètres cubes de liqueur à 15°.

S'agit-il, maintenant, de doser le sucre contenu dans un liquide, il prend une certaine quantité de ce dernier qu'il étend de 10 ou 12 fois son volume d'eau, s'arrangeant, autant que possible, de manière que la liqueur renferme 1 pour 100 de sucre. Avec le jus de raisin, par exemple, qui contient environ 20 pour 100 de sucre, M. Fehling en prend 10 grammes avec lesquels il forme 200 centimètres cubes de dissolution.

D'autre part, il prend 10 centimètres cubes de dissolution cuivrique qu'il étend de 40 centimètres cubes d'eau; il fait chauffer à l'ébullition et il y ajoute de la dissolution de sucre jusqu'à ce que tout le cuivre soit réduit. Plus on approche de ce point, plus vite le protoxyde de cuivre se sépare et plus sa couleur est vive.

Une goutte de ferrocyanure de potassium ajoutée à la liqueur neutralisée par l'acide chlorhydrique indique du reste si tout le cuivre a été précipité.

D'après ce qui vient d'être dit, la dissolution sucrée employée renferme 0,050 de glucose. Comme le sucre de la liqueur est inversement proportionnel au volume de liquide employé, on prend la quantité de sucre en centièmes en divisant 5 par le nombre de centimètres cubes de liqueur sucrée qu'on a employée; si cette liqueur a été diluée au 20e, par exemple, il faut diviser $20 \times 5 = 100$ par les centimètres cubes consommés.

242. — Sur quelques substances explosives; par M. Reinsch (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 477). — **Coton poudre préparé avec le sucre;** par M. Thompson (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. V, p. 69 et 180).

Les résultats obtenus par M. Reinsch sont à rapprocher de ceux que nous avons rapportés, d'après différents auteurs, dans nos précédents Annuaires.

En introduisant, peu à peu, du sucre dans le mélange sulfuro-nitrique, M. Reinsch a obtenu une substance d'abord visqueuse qui se transformait en poudre blanche après qu'on l'eut fait sécher à 38°. Cette substance possède une saveur très-amère; elle détone quand on la chauffe ou qu'on la soumet au choc du marteau. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, qui l'abandonnent en cristaux.

L'auteur a préparé de la même manière de la lactine nitrique qui est plus explosive que la précédente combinaison.

La préparation obtenue avec la mannite paraît plus détonante que le fulminate de mercure. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. En versant de la potasse dans une pareille dissolution, il se produisit deux couches de liquide, l'une supérieure, colorée en rouge, qui, séparée de la couche inférieure brun foncé, laissa déposer de petits prismes jaunes, qui fournirent avec l'acide sulfurique une masse cristalline; l'alcool en retira une substance résineuse, cristallisable.

M. Reinsch n'a pas fait d'analyses, mais il croit avoir eu entre les mains une base organique qu'en attendant il appelle *mannitrine*.

M. Thompson a donné quelques détails plus étendus que ceux que nous avons fait connaître jusqu'ici sur le sucre fulminant. Il prend 16 parties d'acide sulfurique monohydraté et 8 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,5. Il les mélange en évitant l'élévation de température, laisse refroidir, y délaye 1 partie de sucre en poudre fine et malaxe pendant quelques secondes la masse pâteuse qui s'est formée. Il ajoute de l'eau froide et sature jusqu'à neutralité par du carbonate de potasse. Le nitrosucre se précipite en abondance : il est amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; il s'enflamme avec facilité et possède des propriétés adhésives qui rappellent celles du collodion. L'évaporation de ses solutions produit à la surface des objets un vernis imperméable, mais très-combustible.

243. — Mémoire sur le pyroxyle; par M. MAUREY (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXVIII, p. 343).

A la suite des idées exagérées auxquelles la découverte du coton poudre a donné naissance, il est bon d'enregistrer les résultats d'une fabrication faite en grand.

Le mémoire de M. Maurey ne laisse rien à désirer sur l'appréciation du prix de revient, de l'emploi et de la conservation de cette substance.

Le pyroxyle fabriqué au Bouchet, dans les conditions d'une installation provisoire, et en payant l'acide azotique concentré 3 fr. le kilogramme, est revenu en moyenne à 11 fr. 78 c. le kilogramme. Si l'on eût continué la fabrication sans accident en 1848, on aurait pu se procurer de l'acide azotique à 1 fr. 25 c., et on serait arrivé à réduire le prix du pyroxyle à 7 fr. Telle est la base que M. Maurey a cru devoir adopter pour comparer les prix de revient du pyroxyle et de la poudre.

D'après le budget de 1849, le prix de revient de 1 kilogramme de poudre de mine a été établi, en y comprenant tous les frais, à 1 fr. 17 c., et celui de la poudre extrafine à 2 fr. 39 c. Il faudrait donc que le pyroxyle fût six fois aussi fort que la première et trois fois aussi fort que la seconde, pour que des effets égaux coûtassent le même prix. Or le pyroxyle est resté au-dessous de ces limites. En effet, dans le fusil-pendule, 3 grammes n'impriment à la balle qu'une vitesse correspondant à 5 grammes de poudre extrafine, et dans les mines, d'après les expériences de MM. Combes et Flandin, il n'équivaut qu'à environ cinq fois son poids de poudre de mine pour les roches dures, et à deux fois seulement pour les calcaires tendres, comme le calcaire grossier des environs de Paris.

Il y a entre les éléments du pyroxyle une instabilité d'équilibre qui se manifeste, tantôt par des altérations lentes accompagnées d'humidité, tantôt par des décompositions spontanées incomplètes, enfin par des inflammations spontanées qui le transforment subitement et totalement en produits gazeux.

Ces altérations suivaient une certaine loi; elles étaient en général plus graves pour les échantillons dans la préparation desquels on avait employé le plus d'acide sulfurique. On reconnut, qu'en effet, es lavages à l'eau pure, quelque prolongés qu'ils fussent,

n'enlevaient point les dernières traces de cet acide, auquel il faut attribuer une grande influence dans ces phénomènes.

Depuis lors, tout le pyroxyle fut lessivé dans des eaux alcalines. Des échantillons préparés ainsi de plusieurs manières, mis en barils pour en étudier la conservation, n'ont point montré d'altération au bout de six à sept mois.

Malheureusement l'expérience a été interrompue par l'explosion du 17 juillet 1848 qui les a détruits.

Deux échantillons de chacun 500 grammes, conservés depuis le 7 novembre 1847, l'un dans l'eau, l'autre dans la terre, ont été séchés et éprouvés le 8 février 1849.

Celui que l'on a retiré de la terre y avait pris 65 pour 100 d'humidité ; mais on n'a remarqué aucune detérioration ni dans l'un ni dans l'autre, et tous deux ont donné au fusil-pendule des résultats au moins égaux à ceux obtenus antérieurement.

Si l'acide sulfurique restant par suite d'un lavage incomplet est la cause des altérations, ce n'est pas une raison pour lui attribuer aussi les explosions spontanées.

Dans le premier cas, l'effet a paru se produire sans que la masse s'échauffât, et sans aucun dégagement de gaz. L'humidité qui en était résultée diminuait l'inflammabilité du pyroxyle, et quand la détérioration était arrivée à un certain degré, on ne pouvait plus lui rendre son énergie en le séchant. Les explosions spontanées doivent tenir à d'autres causes encore inconnues, comme celles qui font varier la limite de température à laquelle prennent feu des pyroxyles qui n'offrent d'ailleurs aucune altération.

Quelques grammes d'un pyroxyle à base de coton, fabriqué au Bouchet et mis en réserve, comme l'un des meilleurs, dans un flacon bouché à l'émeri, ont donné un exemple de décomposition spontanée incomplète avec production de gaz. Le bouchon fut projeté par leur force d'expansion, et on trouva au fond du flacon une matière blanche, molle, un peu élastique et d'une odeur acide désagréable.

On le reboucha et on reconnut que le résidu continuait à dégager du deutoxyde d'azote. Il y a même eu projection du bouchon une seconde fois plusieurs mois après la première.

Les décompositions de cette nature développent de la chaleur ; c'est du moins ce qui a été constaté dans le laboratoire de la capsulerie de Montreuil, où un phénomène analogue a été observé sur du

pyroxyle à base de lin. Mais ni à Montreuil ni au Bouchet, l'échauffement n'a été assez considérable, sans doute à cause de la petitesse des quantités, pour qu'il y eût réaction complète. Plus la masse en travail de décomposition est considérable, plus la chaleur développée doit être intense, et l'on conçoit qu'elle puisse s'élever jusqu'à l'inflammation.

Ainsi s'expliqueraient les explosions arrivées à la sécherie du Bouchet, le 25 mars 1847, à Vincennes, le 2 août suivant, et en dernier lieu au Bouchet, le 17 juillet 1848.

Dans cette dernière catastrophe, dans le bâtiment où l'on emmagasinait le pyroxyle à mesure qu'il était sec, il y en avait 1600 kilogrammes qui, à l'exception de quelques échantillons conservés pour étude, avaient tous passé dans des lessives alcalines. On ne peut point attribuer cette fois l'accident à du pyroxyle de lin : il n'en existait pas un atome en magasin.

Les désastres ont été effroyables. Quatre personnes ont été tuées, trois blessées. Le bâtiment, dont les murs avaient les uns 1 mètre, les autres $0^{m},50$ d'épaisseur, a été détruit de fond en comble ; à sa place il s'est formé un large entonnoir d'environ 4 mètres de profondeur sur 16 de diamètre. Toutes les douelles et tous les cercles de barils où le pyroxyle était enfermé, avaient entièrement disparu, comme s'ils eussent été volatilisés. On a retrouvé des pièces de bois faisant partie de la construction qui étaient brisées, mais sans indice de carbonisation. Cent soixante-quatre arbres à l'entour ont été, ou complétement emportés, ou coupés, les uns à ras de terre, les autres à diverses hauteurs, suivant les directions de l'entonnoir formé ; les plus voisins étaient dépouillés de leur écorce et divisés jusqu'aux racines en longs filaments semblables à des chènevottes. Dans le prolongement sud-ouest du grand axe du bâtiment, et jusqu'à 300 mètres environ, on a retrouvé une ligne de matériaux classés par ordre de densité, les bois le plus près, puis les pierres, et enfin les débris de fer le plus loin.

En résumé, toutes les questions soulevées par la découverte de M. Schoenbein sont dominées par les faits de réaction spontanée, par suite desquels la fabrication et la conservation en grand du pyroxyle présentent des dangers dont on ne peut se préserver dans l'état actuel des connaissances.

244. — Sur la solubilité de la pyroxyline dans l'éther; par M. Vohl (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 360).

Dès 1846, M. Bœttger constata la solubilité de la pyroxyline dans l'éther acétique. Quelque temps après, on vit que l'éther ordinaire possédait également cette propriété; c'est cette dissolution éthérée qui fut utilisée en chirurgie sous le nom de *collodion*.

Cependant on a observé que toutes les pyroxylines ne se disolvaient pas également dans l'éther.

La pyroxyline préparée par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, se montrait plus soluble que celle préparée par d'autres moyens; cependant, on s'assura qu'une addition d'alcool en augmentait la solubilité. Néanmoins l'alcool retardait l'évaporation du liquide, et la masse desséchée renfermait fréquemment des flocons blancs, opaques.

M. Vohl ayant rencontré une pyroxyline qui, insoluble dans l'éther, y devenait soluble après avoir été pendant plusieurs heures en contact avec de l'alcool bouillant, supposa que la pyroxyline insoluble contient une substance soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther, qui protége la fibre contre l'action de l'éther. En effet, en abandonnant à elle-même la liqueur alcoolique, il vit se déposer des grains cristallins qui entraient en fusion dès 70°C. pour redevenir solides par le refroidissement.

Ces grains détonaient vivement sous le marteau, ou quand on les chauffait à 140 ou 150°.

Dissous de nouveau dans l'alcool, ils se transforment en une matière résineuse qui contient de l'alcool. Dès qu'ils ont fixé un peu de ce liquide, ils deviennent solubles dans l'éther; ils perdent leur solubilité quand on les débarrasse de leur alcool, en précipitant la dissolution par beaucoup d'eau.

L'acide sulfurique les dissout sans altération, l'eau les précipite de nouveau, la potasse bouillante les décompose en dégageant de l'ammoniaque, et, si on verse du nitrate d'argent ammoniacal dans la liqueur alcaline, il se dépose de l'argent métallique.

Il paraît que ce corps se forme par une action prolongée du mélange sulfuro-nitrique, dans lequel l'acide sulfurique se trouve en excès; aussi peut-on en préparer facilement quand on fait dissoudre, soit la pyroxyline, soit le coton brut, dans un mélange formé de 1 partie d'acide nitrique fumant et de 6 à 7 parties d'acide

sulfurique concentré, et que l'on verse cette dissolution en filet mince dans une grande quantité d'eau où la substance se dépose en poudre blanche.

L'auteur ajoute encore quelques observations sur les substances explosives préparées avec le sucre et la lactine. D'après M. Reinsch, la nitrolactide posséderait les mêmes propriétés que la substance correspondante obtenue avec le sucre. M. Vohl conteste ce fait ; la substance obtenue avec le sucre n'est pas cristalline comme la nitrolactide.

Cette dernière renferme de l'eau qui se dégage à 100°; mais si on la fait bouillir pendant longtemps dans l'alcool, elle échange son eau contre de l'alcool et devient amorphe.

La nitrolactide ne détone pas encore à 75°, comme le prétend M. Reinsch.

Aucun des deux auteurs n'ayant fait d'analyses, il est possible qu'ils aient opéré sur des substances de composition différente.

245. — Sur la différence qui existe entre l'acide lactique obtenu par fermentation et celui retiré du liquide musculaire; par M. Engelhardt (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 359). — **Sur l'acide lactique du liquide musculaire**; par M. Heintz (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXV, p. 391).

Dans ses recherches sur la constitution du liquide musculaire (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 402), après avoir constaté dans ce liquide la présence de l'acide lactique, M. Liebig fait observer que les sels de zinc et de chaux obtenus avec cet acide ont donné à l'analyse plus d'eau que ne l'ont fait les mêmes sels examinés par MM. Engelhardt et Madrell, et préparés avec de l'acide lactique obtenu par fermentation. M. Liebig attribuait cette différence à ce que ces sels ont cristallisé à une température différente. M. Engelhardt, qui a fait, tout exprès, quelques expériences sur ce point, n'est pas de cet avis : il pense plutôt que cet état d'hydratation doit être attribué à deux acides lactiques, isomères l'un de l'autre.

Voici les différences qu'il a pu constater entre la réaction de ces deux acides, et, pour éviter les répétitions, nous désignerons, avec l'auteur, par *a* l'acide lactique retiré de la chair musculaire, et par *b* celui qui a été préparé en faisant fermenter le sucre.

Sels de chaux. — Obtenu par cristallisation dans l'eau, le lactate *a* renferme 4 équivalents d'eau, le lactate *b* en contient 5 ; mais

quand on les fait cristalliser dans l'alcool, ils renferment tous les deux 5 équivalents d'eau, et ils reprennent les proportions précédentes quand on les soumet à une nouvelle cristallisation dans l'eau.

Pour se déshydrater, le lactate *a* exige un séjour plus long à 100° que le lactate *b*; mais l'un et l'autre se dissolvent en toutes proportions dans l'alcool bouillant et dans l'eau bouillante; mais à froid le sel *a* exige 12,4 part. d'eau, tandis que le sel *b* en exige 9,5. Les propriétés physiques des deux sels sont identiques.

Sels de magnésie. — Le lactate *a* de magnésie est plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que le lactate *b*, et il diffère de ce dernier par son extérieur. Le premier renferme d'ailleurs 4 équivalents d'eau; le second n'en contient que 3.

Sels de zinc. — Le sel *a* contient toujours 2 équivalents d'eau; le sel *b* cristallisé, en renferme 3. Ce dernier perd son eau rapidement à 100°. Le sel *a* exige une dessiccation de près de neuf heures. Le lactate *b* supporte une température de 210° sans se décomposer; le sel *a* se décompose déjà entre 100 et 150°. Ce dernier se dissout dans 2,88 parties d'eau bouillante et 5,7 parties d'eau froide, et il exige 2,23 parties d'alcool froid ou bouillant pour se dissoudre. Le lactate *b* de magnésie est soluble dans 5 parties d'eau bouillante et dans 58 parties d'eau froide; il est presque insoluble dans l'alcool.

Une dissolution aqueuse et froide du lactate *a* laisse déposer le sel en aiguilles fines et mates; les cristaux du lactate *b* sont ordinairement brillants et se présentent parfois en croûtes salines, parfois en aiguilles.

Le lactate a de nickel perd ses trois équivalents d'eau à 100°; le lactate *b* ne perd son troisième équivalent d'eau qu'à 130°.

Il existe entre les deux *lactates de cuivre* une différence essentielle. Cristallisé dans l'eau, le sel *a* se présente en petites verrues mates, dures, bleu de ciel, tandis que le sel *b* constitue des cristaux volumineux, brillants, verdâtres ou bleu foncé. Ce dernier exige, pour se dissoudre, 6 parties d'eau froide, et 2,2 parties d'eau bouillante, 115 parties d'alcool froid et 26 parties d'alcool bouillant. Au contraire, le lactate *a* se dissout dans 1,95 parties d'eau froide et dans 1,24 parties d'eau bouillante; il est encore plus soluble dans l'alcool.

Le lactate *b* contient 2 équivalents d'eau qui se dégagent sur l'acide sulfurique en peu de temps et sans changer d'aspect. Il en

est encore de même quand on l'expose à une température de 100°. Il se décompose vers 210° ; à cette température, il s'enflamme et ne laisse plus qu'un résidu de cuivre métallique.

L'auteur n'a pas de données positives sur les proportions d'eau contenues dans le lactate de cuivre *a*; placé sur l'acide sulfurique pendant plusieurs semaines, ce sel n'a presque pas changé de poids ; cependant il a diminué de volume et sa couleur bleue a disparu pour faire place à une couleur brunâtre. A 100°, ce sel brunâtre devenait vert, et, quand on l'exposait pendant quelque temps à 140°, il perdait de son poids, et, traité ensuite par l'eau, il laissait un résidu de protoxyde de cuivre.

M. Engelhardt indique un dernier fait à l'appui de cette isomérie de l'acide lactique de la chair musculaire, de la choucroute, etc., et celui qui provient de la fermentation du sucre. Il n'a pu réussir à préparer, avec ce dernier, un lactate basique de zinc, tel que l'avait obtenu M. Liebig avec un acide lactique retiré de la choucroute. M. Heintz confirme les résultats obtenus par M. Engelhardt ; il a expérimenté avec un acide lactique qu'il avait retiré de la chair musculaire du cheval.

246. — Sur les produits de distillation de l'acide lactique et du lactate de cuivre; par M. ENGELHARDT (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 241).

En portant l'acide lactique concentré à une température de 130 à 140°, il distille lentement un liquide acide légèrement empyreumatique qui n'est autre chose que de l'acide lactique aqueux. Si on maintient la substance pendant quelque temps à cette température, et qu'ensuite on la laisse refroidir, il reste dans la cornue une masse brune, amorphe, solide, fusible vers 100° C., qui devient visqueuse et amère ; cette matière se dissout en toutes proportions dans l'alcool ; elle constitue l'acide lactique anhydre de M. Pelouze.

Au contact des alcalis, cet acide se transforme en acide ordinaire ; vers 250°, il se décompose en oxyde de carbone et en acide carbonique, en abandonnant un résidu charbonneux et un liquide formé d'aldéhyde, de lactide, d'acide lactique ordinaire et d'acide citraconique. M. Engelhardt n'a pu y constater la présence de la lactone ıde l'acétone, qui doivent s'y rencontrer d'après M. Pelouze.

Une expérience faite avec 19,5 grammes d'acide lactique anhydre une température de 260°, et qui a duré huit heures, a fourni 12,2

p. 100 d'aldéhyde, 14,9 p. 100 de lactide; et environ 1 p. 100 de charbon. A 300° et au-dessus, ces proportions changent; la lactide et l'acide lactique diminuent, l'aldéhyde augmente, ce qui se conçoit, puisque la lactide se transforme en aldéhyde et oxyde de carbone.

La décomposition du lactate de cuivre déshydraté constitue deux phases. Dans la première, qui commence vers 210°, il se dégage de l'acide carbonique, de l'aldéhyde et un peu d'acide lactique ordinaire. La cornue retient du cuivre métallique et de l'acide lactique anhydre qui se décompose à 250° et amène ainsi la seconde phase.

D'après ces résultats, l'auteur croit pouvoir recommander ce procédé pour préparer économiquement de l'aldéhyde.

Les lactates à base puissante fournissent des produits tout à fait différents; c'est ce que M. Engelhardt se propose de démontrer dans une prochaine communication.

247. — Action du chlore naissant sur l'acide lactique; par M. Staedeler (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 333).

En soumettant à la distillation un mélange d'acide lactique ou d'un lactate avec du sel marin, du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, on obtient un liquide qui abandonne, au contact de la potasse, des gouttes huileuses possédant l'odeur du chloroforme.

Si le chlore n'est pas en quantité suffisante, il se forme de l'aldéhyde; c'est ce qui arrive quand on emploie un mélange formé de 1 partie de lactate de fer, 4 parties de peroxyde de manganèse et de sel de cuisine, et 4 parties d'acide sulfurique étendu du double de son poids d'eau.

Si au contraire on emploie 10 parties de peroxyde et de sel marin, et 10 parties d'acide sulfurique pour 1 de lactate, le chlore agit tranquillement et l'aldéhyde ne se trouve que dans les premières portions qui passent à la distillation. Ce qui passe plus tard est du chloral impur.

Le chloroforme qu'on a observé provient donc du chloral; car le chloral produit du chloroforme au contact de la potasse.

Le chloral brut qu'on obtient est souillé d'une autre substance qui se détruit en présence de l'acide sulfurique chaud; il paraît que c'est une substance intermédiaire; on en obtient d'autant moins qu'on a fait réagir plus de chlore sur l'acide lactique, et on peut

penser qu'en employant des proportions convenables de matière première, le chloral sera le produit principal de la réaction.

248. — Sur l'acide paratartrique; par M. Kestner (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 526).

M. Kestner, qui a su distinguer dans sa fabrication la production d'un acide particulier remplaçant l'acide tartrique, fait remarquer que cet acide s'est produit surtout de 1822 à 1824. Depuis on ne l'a plus retrouvé.

De 1822 à 1824, dit M. Kestner, on saturait les tartres par le carbonate calcaire; on précipitait le reste des tartrates de chaux par le chlorure de calcium. On décomposait le tartrate de chaux par l'acide sulfurique en grand excès; on évaporait à feu nu, et l'on blanchissait les dissolutions d'acide tartrique par un courant de chlore gazeux. Cette opération se faisait à froid; et l'on a remarqué alors, surtout en hiver, des cristaux d'acide paratartrique, que nous séparions avec soin, parce qu'ils rendaient la cristallisation de l'acide tartrique confuse lorsqu'ils y restaient mêlés.

Depuis, nous avons saturé le tartre par la chaux caustique; nous faisons les décompositions de tartrate de chaux avec un léger excès d'acide sulfurique; nous n'employons plus de chlore pour blanchir les liquides, et nous n'obtenons plus d'acide paratartrique.

M. Pelouze a rappelé, à ce sujet, que dans une autre fabrique on semblait avoir obtenu de l'acide paratartrique, alors que les tartres employés venaient de Naples, de la Sicile et d'Oporto. M. Kestner a pu se souvenir que dans la période où il a observé l'acide paratartrique une partie du tartre venait d'Italie.

249. — Conversion du malate de chaux en acide succinique; par M. Dessaignes (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXV, p. 253). — **Même sujet;** par M. Liebig (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 104 et 363).

M. Dessaignes s'exprime ainsi sur le fait qu'il a observé.

« Le malate de chaux neutre, tel qu'on l'obtient des baies de sorbier, par le procédé de M. Liebig, a été abandonné sous une couche d'eau un peu haute et dans un vase couvert d'un simple papier; c'était à l'automne de 1847. Au bout de 3 mois l'eau surnageante était en partie remplie d'une production mucilagineuse et sans doute organisée. Dans cette production et sur les

parois du vase, on voyait une abondance de beaux cristaux de carbonate de chaux hydraté. L'eau filtrée précipitait faiblement par l'acétate plombique. La formation du carbonate de chaux et du mucilage s'est arrêtée, et à mesure que la température se relevait, l'auteur a vu au-dessous du malate calcique, qui diminuait insensiblement, se produire une couche composée de cristaux prismatiques très-fins et serrés; cette couche était soulevée par quelques grosses bulles de gaz qui étaient sorties du malate de chaux.

Cette masse de cristaux a été dissoute dans l'eau chaude, puis précipitée par le carbonate sodique et filtrée. On obtint ainsi une dissolution très-peu colorée qui précipitait l'acétate de plomb, le nitrate d'argent, le chlorure ferrique neutre et le chlorure barytique additionné d'alcool et d'ammoniaque. La liqueur a été concentrée, traitée par l'acide chlorhydrique en faible excès, évaporée à siccité et le résidu traité à plusieurs reprises par l'éther bouillant. La solution éthérée, par l'évaporation spontanée, a laissé de beaux prismes incolores d'un acide volatil sans décomposition, brûlant avec flamme et sans résidu sur la lame de platine, en un mot de l'acide succinique.

M. Dessaignes ajoute en terminant :

« L'asparagine paraît exister dans les jeunes pousses de plantes qui composent la nombreuse famille des légumineuses. Je n'ai pas fait germer de graines appartenant à cette famille, qui ne m'en ait fourni en abondance. Je citerai les fèves, les haricots, les lentilles, les pois, le trèfle, la luzerne, le sainfoin, le cytise faux-ébénier. Quel est le principe commun à toutes ces graines et qui se métamorphose en asparagine, dans l'acte de la germination, est-ce la légumine? C'est une question que je m'efforcerai de résoudre au printemps prochain. »

Cette transformation de l'acide malique a été de la part de M. Liebig l'objet d'un travail particulier : nous y puisons quelques détails nouveaux. M. Liebig prend 1 partie de malate de chaux, 5 à 6 parties d'eau et $\frac{1}{10}$ de ce volume de ferment. Le tout est placé dans un endroit chaud.

La réaction ne tarde pas à se manifester par un dégagement d'acide carbonique, et au bout de peu de temps le malate de chaux est devenu lourd, cristallin, et s'est transformé en grande partie dans une combinaison formée de succinate et de carbonate de chaux.

La fibrine ou la caséine en putréfaction agissent comme la levure;

la caséine se prête même parfaitement à cette réaction. Quand on veut faire usage de la caséine on opère ainsi qu'il suit :

On délaye 500 grammes de malate de chaux, brut, dans 5 kilogrammes d'eau à 40° C., et on ajoute 120 grammes de fromage en putréfaction délayé dans l'eau. On place le tout dans un endroit chauffé à 30 ou 40°, et au bout de six jours la fermentation est achevée. Le liquide renferme de l'acide acétique.

Le dépôt cristallin est ensuite jeté sur une toile et lavé avec de l'eau froide.

Pour en séparer l'acide succinique, on traite le dépôt cristallin de succinate et de carbonate de chaux par de l'acide sulfurique affaibli, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence; ensuite on ajoute à la masse une quantité d'acide sulfurique égale à celle qu'on a employée; on chauffe à l'ébullition et on maintient cette température jusqu'à ce que le précipité ait perdu sa texture cristalline. On filtre la liqueur qui contient un mélange d'acide succinique et de succinate acide de chaux; on évapore à pellicule et on ajoute, peu à peu, de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de sulfate de chaux; on étend d'eau la bouillie de cristaux de plâtre qui se forme et on filtre; on évapore et on fait cristalliser. L'acide succinique qui se dépose est coloré en brun et renferme un peu de sulfate de chaux. On le purifie par plusieurs cristallisations et par des traitements au noir animal.

1500 grammes de malate de chaux sec ont fourni près de 500 grammes d'acide succinique parfaitement pur. Dans l'expérience faite par M. Liebig, l'acide malique a été complétement transformé en acide succinique.

L'opération réussit d'autant mieux que la température est plus constante et que la fermentation se passe dans un lieu tranquille.

La fermentation amenée par le caséum en putréfaction se distingue de celle où l'on ne se sert que de levure, en ce que, dans le premier cas, l'acide carbonique qui se dégage renferme, vers la fin, de notables proportions d'hydrogène; dans ce cas il y a disparition d'une certaine quantité d'acide succinique.

Dans une opération faite avec 9 $\frac{1}{2}$ kilogrammes de malate de chaux et du fromage, le double de la proportion ordinaire, la fermentation devient, au bout du septième jour, tellement violente que le mélange déborde. Les gaz contenaient presque la moitié de leur volume d'hydrogène.

Dans cette expérience on n'obtient pas plus de 500 grammes d'acide succinique ; par contre les eaux mères ne contenaient pas d'acide acétique, mais de l'acide butyrique qui s'élevait à près de 500 grammes.

A côté de ces corps il se produit encore un fermentoleum, dont l'odeur rappelle les pommes d'api.

M. Liebig a établi analytiquement que l'acide butyrique se forme aux dépens de l'acide succinique ; il interprète de la manière suivante la réaction dans laquelle l'acide succinique est accompagné d'acide carbonique et d'acide acétique.

$$\underbrace{6(C^4H^2O^4)}_{\text{Acide malique.}} + 3HO = \underbrace{4(C^4H^3O^4)}_{\text{Acide succinique.}} + \underbrace{C^4H^3O^3}_{\text{Acide acétique.}} + 4CO^2$$

250. — Sur les acides fixes de la racine de valériane ; par M. Czyrnianski (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 21).

D'après M. Runge la racine de valériane renferme un acide dont les sels incolores, d'abord, deviennent verdâtres à l'air, de là le nom d'*acide virideux*, qu'il donna à cet acide. C'est cet acide que M. Czyrnianski a soumis à un examen analytique d'après lequel la racine de valériane renfermerait deux acides fixes, l'un représenté par la formule $C^{14}H^9O^8$, l'autre par $C^{12}H^8O^9$.

Ces acides ne cristallisent pas, ils ont été analysés à l'état de sel de plomb.

Pour les obtenir, l'auteur a épuisé, à chaud, les racines fraîches par l'alcool anhydre et il a précipité la liqueur par une dissolution alcoolique d'acétate de plomb; le précipité d'un blanc sale qui s'est formé, fut lavé avec l'alcool, puis délayé dans l'eau et soumis à un courant d'hydrogène sulfuré, la dissolution ayant été dépouillée de son hydrogène sulfuré, libre, elle fournit au moyen de l'acétate de plomb un précipité blanc légèrement jaune qui verdissait faiblement au bout de quelques heures.

Séché dans le vide, ce précipité a fourni, à l'analyse, des nombres, à l'aide desquels l'auteur a construit la formule

$$C^{14}H^8O^7,PbO.$$

Cet acide possède donc la composition de l'acide cafétannique plus un équivalent d'eau (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 355). Il en diffère

par son action sur les sels ferreux et l'ammoniaque; il ne verdit pas en présence des premiers et il brunit quand on l'expose à l'air en présence de l'ammoniaque.

A l'état libre, cet acide se décompose rapidement quand on chauffe; il réduit très-vite les sels d'argent.

Avec la baryte il fournit un sel blanc qui brunit à l'air; l'acide sulfurique le décompose en le colorant en rouge.

Quand on versa de l'ammoniaque dans les eaux mères plombiques dans lesquelles le premier acide s'est précipité, on obtint un dépôt abondant qui fut traité comme le premier précipité. Le sel de plomb ainsi obtenu est composé d'après la formule

$$C^{12}H^{7}O^{8},PbO.$$

Cet acide possède une saveur acidule et il paraît susceptible de cristalliser quand on l'évapore avec précaution, dans un courant d'hydrogène. Il réduit également les sels d'argent, mais il ne donne pas de sel de baryte insoluble.

Quant aux rapports qui existent entre ces deux acides et les autres principes de la racine de valériane, l'auteur promet des détails dans une prochaine communication.

251. — Sur la distillation sèche du camphorate de chaux; par MM. Gerhardt et Liès-Bodart (*Revue scientifique*, t. XXXIV, p. 385).

Il est plus avantageux de distiller le camphorate de chaux par petites portions que d'en décomposer beaucoup à la fois. On obtient une huile brune qui reste encore jaune après rectifications et se colore à l'air.

Elle est plus légère que l'eau et d'une odeur de moelle : elle bout à 208°.

Elle contient $C^{28}H^{14}O^{2}$; sa densité de vapeur $=4,843$; l'expérience a donné 4,982.

Ce composé que les auteurs appellent *phorone*, se dissout dans l'acide sulfurique qui se colore en rouge de sang : l'acide nitrique produit une matière résinoïde. La chaux potassée s'y combine et si l'on chauffe le mélange, il distille à 240° une huile parfaitement incolore que les auteurs n'étudient pas.

La phorone distillée sur de l'acide phosphorique anhydre, perd 2 équivalents d'eau et fournit un carbure d'hydrogène $C^{28}H^{12}$ qui paraît identique avec le cumène.

252. — Sur les propriétés optiques de l'acide camphorique; par M. Bouchardat (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 319).

On retrouve dans l'acide camphorique, la propriété que possède le camphre, de dévier la lumière polarisée à droite.

Ce pouvoir rotatoire qui est de + 30,875 décroît notablement par la saturation à l'aide d'un alcali; l'addition d'un acide fort le fait reparaître.

253. — Sur l'acide tannique; par M. Mulder (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVIII, p. 90).

La composition de l'acide tannique du chêne est généralement représentée par la formule

$$C^{18}H^{5}O^{9}+3HO.$$

D'après les recherches dont nous allons rendre compte, M. Mulder croit pouvoir considérer l'acide tannique comme un isomère de l'acide gallique; sa formule est donc

$$C^{28}H^{9}O^{17}+HO.$$

Il est vrai qu'il a obtenu cette formule avec un acide séché à 120°, dans un courant d'air sec.

L'auteur a déterminé l'équivalent de cet acide au moyen de cinq sels de plomb, préparés dans des conditions différentes et il assure que les résultats obtenus s'accordent tous avec la formule en question. Ces sels ont été, préalablement, séchés à 120°. En cet état M. Mulder les représente ainsi qu'il suit:

$$2(C^{28}H^{9}O^{17})+3PbO$$
$$C^{28}H^{9}O^{17}+2PbO$$
$$C^{28}H^{9}O^{17}+3PbO$$
$$C^{28}H^{9}O^{17}+4PbO$$
$$C^{28}H^{9}O^{17}+5PbO.$$

Quand on soumet l'acide tannique à un courant de gaz ammoniac et qu'on éloigne, ensuite, l'excès de ce gaz au moyen d'un courant d'air sec, il reste une combinaison que l'auteur représente par la formule

$$C^{28}H^{9}O^{17},AzH^{4}O+3AzH^{3};$$

à 100° cette combinaison brunit et devient

$$C^{28}H^{7}O^{15}+AzH^{4}O;$$

à 120° elle est

$$C^{28}H^{4}O^{16}+AzH^{4}O.$$

M. Mulder a voulu doser les produits de décomposition de l'acide tannique; après beaucoup de tentatives infructueuses il a dû se borner au dosage de l'acide mélangallique ; dans deux expériences il a obtenu 53 et 58 pour 100 de cet acide.

M. Mulder est d'accord avec M. Pelouze quant aux propriétés de l'acide mélangallique, mais il conteste la formule que ce chimiste a attribuée à cet acide; d'après M. Mulder cette formule serait

$$C^{40}H^{10}O^{14}.$$

L'acide qu'il a analysé a été préparé de la manière suivante : il a chauffé l'acide mélangallique brut jusqu'à ce qu'il ne se sublimât plus rien, ensuite il le fit dissoudre dans la potasse et précipita la dissolution par l'acide chlorhydrique; le précipité fut lavé, et séché à 140°.

Il a également analysé un mélangallate de potasse qu'il a obtenu en évaporant à siccité la dissolution de l'acide dans la potasse; le sel a été desséché à 130°.

M. Mulder confirme également l'identité de l'acide mélangallique retiré de l'acide tannique avec celui qu'on obtient, dans les mêmes circonstances, avec l'acide gallique.

254. — Action de la potasse sur l'acide cafétannique; par M. Liebich (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 57).

Une dissolution alcoolique concentrée d'acide cafétannique (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 355) fut additionnée d'un léger excès de potasse caustique, et abandonnée ainsi pendant huit jours. La liqueur est devenue d'un brun très-foncé, et quand, au bout de huit jours, on a sursaturé par l'acide acétique, on a obtenu un précipité dont la composition fit reconnaître que l'oxydation n'était pas encore terminée.

On a donc prolongé la réaction pendant huit autres jours; au bout de ce temps, on a obtenu un produit dont la composition la plus simple s'accordait avec celle d'un acide

$$C^{12}H^{4}O^{7}.$$

255. — Action du chlore sur l'acide anilique; par M. Stenhouse (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 253).

Quand on fait digérer de l'acide anilique avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse, l'acide anilique se transforme rapidement en chloranile, sans qu'il se forme en même temps du chlorpicrine. La même transformation s'opère encore quand on dirige un courant de chlore dans une dissolution d'acide anilique saturée à chaud, et qu'on maintient le contact pendant plusieurs jours.

Si l'on fait bouillir l'acide anilique avec une dissolution d'hypochlorite de chaux en excès, il ne se forme pas de chlorpicrine, mais la liqueur brunit; si alors on neutralise par l'acide chlorhydrique, il se dépose des flocons qui se réunissent et constituent une résine incristallisable.

Le chlore fournit donc un moyen bien simple pour distinguer l'acide anilique des acides picrique, oxypicrique ou chrysammique, et pour constater la présence de quantités, même minimes, de ces derniers, qui fournissent si facilement et presque instantanément de la chlorpicrine dont nous avons parlé dans l'*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 359.

256. — Sur la formule du quinate de cuivre basique; par M. Kremers (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXII, p. 92).

Le quinate de cuivre basique que M. Kremers a examiné dans le but d'en établir la formule chimique, a été préparé de la manière suivante : On décomposa le quinate de chaux par l'acide oxalique, et on satura par la baryte pour éloigner l'acide oxalique. Le quinate de baryte, ainsi obtenu, fut décomposé par le sulfate de cuivre, en ayant soin, toutefois, de maintenir le quinate de baryte en excès. La liqueur ayant été filtrée, on y ajouta de l'eau de baryte jusqu'à ce que le précipité fût redissous. Arrivé à ce point, le liquide contracta une belle couleur vert foncé, et placé dans un endroit chaud, il laissa déposer des cristaux fort nets de quinate de cuivre basique. Débarrassés des eaux mères adhérentes, et séchés sur l'acide sulfurique, ils furent soumis à l'analyse. Les résultats de cette opération ont conduit M. Kremers à les interpréter par la formule

$$C^{14}H^{10}O^{10},2CuO+4HO.$$

A 120°, le sel perd 12,85, c'est-à-dire 4 équivalents d'eau'

257. — Action de l'acide nitrique sur l'acide sébacique ; par M. Schlieper (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 121).

On admet généralement que l'acide sébacique n'éprouve pas d'altération quand on le fait bouillir avec de l'acide nitrique. M. Schlieper vient de s'assurer qu'il n'en est pas ainsi, et qu'il se forme, dans cette circonstance, de l'acide pyrotartrique.

La réaction, il est vrai, est extrêmement lente, et il reste toujours une certaine quantité de substance qui s'est soustraite à l'influence de l'acide nitrique; cependant cet acide sébacique finit par devenir très-pur et d'une blancheur parfaite.

Mais si on prolonge le traitement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, et qu'on évapore le liquide à consistance sirupeuse, on obtient bientôt une masse cristalline blanche, analogue à du sucre de raisin. Cet acide possède la composition et les propriétés de l'acide pyrotartrique.

M. Schlieper a également analysé le sel de plomb de cet acide, sel qui se forme quand on verse de l'acétate basique de plomb dans le sel ammoniacal. C'est un précipité caséeux qui, séché à 100°, peut être représenté par la formule

$$2(C^5H^3O^3,PbO)+PbO,HO.$$

A l'époque où il a exécuté ses recherches, M. Schlieper n'avait pas encore connaissance des résultats obtenus par M. Arppe, et exposés dans l'*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 351.

258. — Mémoire sur la formation des matières grasses dans les végétaux ; par M. Blondeau de Carolles (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 766).

Dans ce travail, l'auteur examine les phénomènes qui s'accomplissent pendant la maturation des olives. Le résultat de ses expériences est que la maturation des olives, et, par suite, la formation de l'huile, a lieu en vertu d'une réaction, dans laquelle interviennent le tanin et le ligneux qui diminuent de quantité, à mesure que l'huile se forme, en même temps qu'a lieu un dégagement d'acide carbonique et de vapeur d'eau.

259. — Sur l'oxydation des produits volatils de la distillation des graisses ; par M. Schneider (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 107).

Quand on soumet les corps gras à la distillation sèche, il se dé-

gage une série de matières, parmi lesquelles il en est quelques-unes très-volatiles, qui sont des hydrogènes plus ou moins carbonés. M. Schneider a étudié l'action des corps oxydants sur ces hydrogènes carbonés, et il a trouvé qu'il se produit constamment des acides de la série à 4 équivalents d'oxygène.

Le corps gras qui a servi aux recherches de M. Schneider est l'huile de navets. Il fit passer les produits de la distillation dans une suite d'appareils de Woolf, et il ne recueillit que les matières qui se sont condensées en dernier lieu. Pour les purifier, il les a d'abord fait séjourner sur de l'oxyde d'argent pour éliminer l'acroléine et les acides libres qui pouvaient s'y trouver, puis ils furent distillés avec de l'eau, et enfin rectifiés sur du chlorure de calcium.

Le produit est incolore et possède une odeur pénétrante qui rappelle l'acroléine. Il jaunit à l'air, mais ne réagit pas sur les couleurs végétales; cependant, sa dissolution alcoolique acquiert cette propriété au bout de quelque temps; à 72° il entre en ébullition, mais le thermomètre y monte peu à peu jusqu'à 175°.

L'analyse de ce corps a donné des résultats qui s'accordent avec la formule

$$C^6H^5.$$

Quand on fait passer sa vapeur sur de la chaux sodée, il se décompose et produit un mélange d'acide butyrique et d'acide valérique.

Avec l'acide nitrique la réaction est extrêmement énergique, et il se forme une masse résineuse qui disparaît quand on continue le traitement.

La réaction étant terminée, le liquide se sépare en deux couches; on achève la séparation en ajoutant une grande quantité d'eau; il se dépose au bout de plusieurs jours une masse brune à consistance huileuse et douée d'une odeur d'essence d'amandes amères. Le liquide surnageant renferme des acides acétique, métacétique, métacétoacétique, butyrique, valérique, œnanthylique et caproïque.

Le composé, lourd, huileux, qui s'est déposé, s'unit aux bases, sans produire des combinaisons bien définies. Quand on le fait fondre avec la potasse, il laisse dégager de l'ammoniaque en cédant à la potasse des acides gras, et de l'acide cyanhydrique. Quand on l'expose à un courant d'ammoniaque sèche, il donne naissance à un liquide rouge clair qui laisse déposer une couche huileuse, lourde, dé-

pourvue de toute réaction acide, et ressemblant beaucoup à l'hydrure de benzoyle, mais ne donnant pas d'acide benzoïque quand on la traite par la potasse.

Cette huile n'est pas volatile sans décomposition; M. Schneider n'en a pas fait l'analyse. L'eau ammoniacale qui surnage ce corps, renferme de l'acide caproïque et de l'acide œnanthylique.

L'acide chrômique naissant, tel qu'on l'obtient en traitant du bichrômate de potasse par l'acide sulfurique, n'agit, à froid, que modérément sur les hydrogènes carbonés provenant de la distillation de l'huile de navets; mais l'oxydation devient énergique quand on chauffe; le produit de l'oxydation est de l'acide acétique et de l'acide métacétique.

260. — Sur la composition de la stéarine; par M. Arzbæcher (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 239).

Les résultats contradictoires que les différents chimistes ont obtenus en analysant de la stéarine ont engagé M. Arzbæcher à entreprendre une nouvelle analyse de cette substance. Il a opéré sur de la stéarine de bœuf et sur de la stéarine de mouton, qu'il a extraites par le procédé ordinaire, en faisant fondre le suif au bain-marie et l'agitant ensuite avec l'éther. Le résidu fut recueilli, exprimé entre des doubles de papier et traité 4 ou 5 fois de la même manière.

Ce produit, maintenu pendant quelque temps en fusion dans le bain-marie, pour chasser l'éther adhérent, s'est trouvé posséder un point de fusion de 60°,6 C.

On a fait pour chaque stéarine des analyses dont les résultats étaient très-concordants; ces résultats traduits en formule se représentent :

Pour la stéarine de bœuf, par

$$C^{142}H^{134}O^{12};$$

Pour la stéarine de mouton, par

$$C^{142}H^{138}O^{16}.$$

D'après cela, la stéarine de bœuf serait formée de 1 équivalent de glycérine, 2 équivalents de stéarine moins 8 équivalents d'eau, et la stéarine de mouton des mêmes proportions de glycérine et d'acide stéarique moins 4 équivalents d'eau.

261. — Sur la composition du beurre de Shea et du suif végétal; par MM. Thomson et Wood (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 237).

Le *beurre de shea* est un produit d'origine végétale mentionné pour la première fois par Mungo Park, dans le voyage qu'il fit en 1796 dans l'Afrique orientale. On prétend que le végétal qui fournit ce corps gras possède une grande analogie avec le chêne d'Amérique, et son fruit doit ressembler à l'olive d'Espagne.

Le noyau du fruit est entouré d'une pulpe molle ; le noyau lui-même possède le volume d'un œuf de pigeon ; à l'état frais il se compose presque exclusivement de beurre que l'on extrait au moyen de l'eau bouillante.

Il paraît que le beurre de shea est le même que le beurre de galam ; solide à la température ordinaire, il se ramollit vers 95° et se liquéfie complétement à 110°. Traité par l'alcool bouillant, il se dissout et se sépare en aiguilles après le refroidissement.

Il se saponifie aisément et fournit un acide qui, purifié par plusieurs cristallisations, se présente en écailles nacrées fusibles à 142°.

Les auteurs concluent de leurs analyses que cet acide est de l'acide *margarique*.

C'est encore cet acide qu'on obtient quand on saponifie le *suif végétal de Chine*. Ce suif, que les Chinois utilisent depuis longtemps dans la fabrication des bougies, est extrait des semences du *stillingia sebifera*, que l'on extrait par l'eau.

C'est une graisse solide qui fond à 80°.

262. — Sur les huiles grasses de la moutarde; par M. Darby (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 1).

Huile grasse de la moutarde jaune. — Cette huile a été extraite de la graine de moutarde jaune, qu'on avait pulvérisée et chauffée. Elle est sans odeur et possède une saveur douce : on l'a saponifiée par la potasse ; après avoir purifié, on a décomposé le savon par l'acide chlorhydrique ; on obtint ainsi un mélange d'acide gras, qu'on fit digérer avec l'oxyde de plomb. Le savon plombique qui en résulta ayant été épuisé par l'éther, on traita le résidu par l'alcool et l'acide chlorhydrique qui mit l'acide gras en liberté. Cet acide fut purifié par des cristallisations dans l'alcool ; après plusieurs opérations son point de fusion demeura constant à 34°, et le point de refroidissement à 33°.

En cet état, cet acide cristallise en aiguilles ; d'après les analyses de M. Darby, il possède une composition qui s'accorde avec la formule

$$C^{44}H^{42}O^{4}.$$

Cette formule et le point de fusion font de cet acide gras un acide nouveau, que l'auteur appelle acide *érucique ;* il se rapproche de l'acide béhénique $C^{44}H^{44}O^{4}$, qui fond à 76°.

Quand on neutralise l'acide érucique par l'ammoniaque en dissolution alcoolique et qu'on ajoute du nitrate d'argent, il se forme un précipité caillebotté d'*érucate d'argent* $C^{44}H^{41}O^{3},AgO$.

L'*érucate de plomb* et celui de *baryte* sont anhydres ; ils s'obtiennent quand on verse une dissolution alcoolique d'acétate de plomb ou de baryte dans une dissolution alcoolique d'érucate de soude.

La partie du savon de plomb qui a été dissoute par l'éther renfermait un acide huileux qui contient le même carbone et le même hydrogène que l'acide oléique, mais dont le sel de baryte renferme 2 pour 100 de baryte de moins que l'oléate de baryte.

Huile grasse de la moutarde noire. — Cette huile a été traitée comme celle de moutarde blanche ; M. Darby a reconnu qu'elle est formée d'acide stéarique et d'acide érucique, et du même acide liquide analogue à l'acide oléique, qu'il a trouvé dans l'huile de moutarde blanche.

263. — Examen chimique de l'essence d'imperatoria ; par M. Hirzel (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 292).

Cette essence a été extraite, par les procédés ordinaires, de la racine de l'*imperatoria ostruthium ;* comme elle est un peu soluble dans l'eau, il faut agiter avec de l'éther l'eau qui a concouru à la distillation ; l'éther enlève l'huile essentielle qui se réunit ensuite à la surface du liquide.

On la rectifie au moyen d'un peu d'eau ; il reste un résidu goudronneux ; l'huile elle-même, déshydratée au moyen du chlorure de calcium est incolore, douée d'une odeur aromatique et d'une saveur brûlante ; à 170° elle entre en ébullition en se décomposant.

L'auteur lui attribue la formule

$$C^{40}H^{33}O.$$

En soumettant cette essence à une distillation fractionnée, l'au-

teur obtint entre 200 et 220° un liquide jaunâtre et plus visqueux que le précédent; il le représente par

$$C^{30}H^{26}O^{2}.$$

Il possédait une odeur empyreumatique.

Enfin à l'aide de l'acide phosphorique anhydre, il obtint un hydrogène carboné $C^{10}H^{8}$, huileux, doué d'une odeur aromatique analogue au romarin et formant avec l'acide chlorhydrique un composé

$$C^{30}H^{25}Cl$$

qui constitue un liquide d'une odeur très-agréable.

L'hydrogène carboné $C^{10}H^{8}$ absorbe le chlore avec énergie et en dégageant de la chaleur; il se développe beaucoup d'acide chlorhydrique et il se forme un liquide huileux plus dense que l'eau et doué d'une saveur piquante. Le brôme se comporte de même.

D'après ce qui précède, l'essence d'*imperatoria* compte dans la série des térébènes; elle est l'hydrate de l'hydrogène carboné $C^{10}H^{8}$, sa combinaison chlorhydrique correspond donc au camphre artificiel, de sorte qu'on a

Chlorhydrate d'essence de citron.........	$(C^{10}H^{8})+ClH$
» » de térébenthine.	$2(C^{10}H^{8})+ClH$
» » d'*imperatoria*..	$3(C^{10}H^{8})+ClH$
» » d'orange......	$3(C^{10}H^{8})+2ClH.$

264. — Note sur la préparation de l'huile de croton tiglium; par M. Dominé (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XVI, p. [illegible].

Les pharmaciens pourraient, suivant M. Dominé, se préserver de l'infidélité qu'on observe dans les effets de cette huile, achetée dans le commerce, en la préparant eux-mêmes. Il conseille de broyer les semences dans un moulin que l'on nettoie de suite avec du gros son et de traiter ensuite la farine par un éther alcoolique contenant 25 pour 100 d'alcool à 40°. On opère dans l'appareil à déplacement en ajoutant par petites portions deux fois le poids de la poudre de croton. La première portion est de l'huile pure; on laisse évaporer l'éther; l'alcool se dépose au fond d'un entonnoir fermé, en laissant surnager l'huile qu'on doit encore filtrer.

265. — Sur la nature chimique de la cire; par M. Brodie (*Philosophical transactions*, 1848, part I et suiv., et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 144).

Ce mémoire constitue la troisième partie du beau travail que M. Brodie a publié sur la cire et dont les deux premières parties ont été insérées dans l'*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 365.

Dans cette troisième partie, qui porte sur la myricine de la cire d'abeilles, on trouve la description d'un nouvel alcool, la *mélissine* $C^{60}H^{62}O^2$, de trois échelons plus élevé que la *cérotine* $C^{54}H^{56}O^2$ que l'auteur a obtenue avec la cire de Chine.

A côté de cet alcool, M. Brodie a trouvé l'acide correspondant $C^{60}H^{60}O^4$, de sorte que la constitution générale de la myricine est la même que celle de la cire de Chine.

On a vu dans la précédente communication, que l'extrait alcoolique bouillant de la cire d'abeilles possède la propriété de précipiter par l'acétate de plomb ; et qu'il faut des traitements prolongés pour lui enlever cette propriété due à l'acide cérotique. C'est le résidu de ces traitements que M. Brodie désigne du nom de *myricine*. Il conseille de répéter deux et trois fois le traitement par l'alcool bouillant même après qu'il ne se produit plus de précipité, le cérotate de plomb n'étant pas absolument insoluble dans l'alcool chaud.

La myricine, ainsi préparée, est une substance verdâtre, de la consistance de la cire; elle n'est pas cristalline et fond à 64° C. La potasse faible ne la saponifie que très-incomplétement ; cependant avec une lessive plus concentrée et à chaud la myricine se saponifie sans peine. L'opération réussit encore mieux avec une dissolution alcoolique de potasse, ou avec la potasse fondante.

Cependant les produits de la saponification constituent des mélanges de substances semblables très-difficiles à isoler. En précipitant la dissolution du savon par un sel de baryte et en lavant les sels par l'éther, on peut, à la vérité, séparer les substances de nature acide de celles de nature basique. Néanmoins M. Brodie préfère dissoudre le savon dans une grande quantité d'eau, faire bouillir et précipiter à chaud par un acide. La masse fondue qu'on obtient dans cette opération est purifiée à l'aide de l'eau bouillante, ensuite on la dissout dans une grande quantité d'alcool chaud. Par le refroidissement, il se forme un abondant précipité que l'on purifie

par plusieurs cristallisations dans l'alcool ; ce précipité est presque exclusivement formé de la substance basique de la cire. La liqueur alcoolique renferme l'acide.

Après plusieurs cristallisations dans l'éther ou dans l'alcool, la substance basique, la mélissine, devient de moins en moins fusible; son point de fusion monte au delà de 80° C. En filtrant la dissolution éthérée toute chaude, après qu'elle a déposé un peu de substance solide, il reste sur le filtre une matière dont le point de fusion est de 85° C. Cette matière constitue la *mélissine* $C^{60}H^{62}O^{2}$.

Ce procédé est long et fastidieux; depuis, M. Brodie en a trouvé un qui est beaucoup plus expéditif et qui consiste à traiter par l'huile de naphte le précipité que l'on obtient en décomposant le savon par un acide, précipité auquel on avait, préalablement, fait subir une première purification au moyen de l'alcool.

La mélissine cristallise aisément, elle ressemble en tout à la cérotine et n'en diffère que par son point de fusion.

Acide mélissique $C^{60}H^{60}O^{4}$.—Avec la chaux potassée, la mélissine se comporte comme la cérotine (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 369), elle se transforme en acide mélissique en perdant de l'hydrogène ; cet acide ressemble beaucoup à l'acide cérotique, cependant il en diffère par le point d'ébullition qui est de 88° à 89° C.

Chlormélal $C^{60}H^{45/5}Cl^{14/5}O^{2}$. — Sous l'influence du chlore la mélissine change d'aspect, elle devient résineuse, perd 2 équivalents d'hydrogène sans substitution et change les 12 autres contre du chlore ; le produit est analogue au chloral.

Les produits de la distillation de la mélissine correspondent à ceux de la cérotine. La mélissine est en partie entraînée, une autre portion se transforme dans un hydrogène carboné solide.

Avec l'acide sulfurique, la mélissine se comporte encore de la même manière que la cérotine.

Acide palmitique. — Cet acide est un produit de la saponification de la myricine. Il se trouve dans les eaux mères dans lesquelles la mélissine s'est déposée; on évapore ces eaux mères, on fait cristalliser, et prenant la première cristallisation, on la fait bouillir avec la potasse, on met les acides en combinaison avec la baryte et on lave au moyen de l'éther.

En traitant ensuite ce sel de baryte par l'acide chlorhydrique, il se dépose de l'acide palmitique qui se trouve en abondance dans la cire ; il est accompagné d'un acide à point de fusion moins élevé

qu'il est difficile d'éliminer. Cependant après de nombreuses cristallisations dans l'éther on obtient un acide dont le point de fusion à 62° C. est constant.

L'analyse de l'acide et de son sel d'argent a donné les nombres que fournit l'acide palmitique, nombres exprimés par la formule

$$C^{32}H^{32}O^{4}.$$

Distillation de la myricine.

Les produits qui passent en premier lieu sont presque exclusivement des acides; les derniers produits sont des hydrogènes carbonés. Pendant la distillation on observe une odeur d'acide butyrique qui est moins intense quand, préalablement, on a fait bouillir la cire avec de l'alcool.

Par la distillation, les acides peuvent être séparés complétement des hydrogènes carbonés. Cependant il vaut mieux faire bouillir dans l'eau et puis saponifier avec la potasse. A l'aide d'un siphon, on sépare le savon d'avec les hydrogènes carbonés qui le surnagent.

Purifié en lavant son sel de baryte par l'éther, on finit par l'obtenir avec un point de fusion constant à 62° C. ; c'est de l'acide palmitique avec les caractères que lui ont assignés M. Stenhouse, M. Sthamer, et autres.

Melène. — Un des principaux produits de la distillation de la cire est, comme on sait, un hydrogène carboné solide que M. Ettling considère pour un isomère du gaz oléfiant.

Ce fait constaté par M. Léwy qui analysa de la paraffine de diverses provenances, est définitivement constaté par M. Brodie, dont les analyses confirment celles de M. Ettling. Mais M. Brodie ne considère pas ce carbure comme identique avec la paraffine, qui du reste ne paraît pas s'appliquer à une substance bien caractérisée. Ainsi le point de fusion de la paraffine analysée par M. Lévy était de 46°,8.

Celui de la paraffine de M. Reichenbach, de 43°,5.

Celui de la paraffine de M. Ettling, de 57° à 58° C.

La cérine pure ne donne que des traces de cet hydrogène carboné, mais la myricine en fournit abondamment. On sépare l'acide palmitique par la saponification, et la purification du mélène exige en général les précautions qu'il a fallu pour le cérotène qui lui est analogue.

Quand le mélène a été préparé avec de la myricine pure et qu'on a éloigné l'acide en faisant bouillir avec de la potasse, on exprime le résidu au moyen d'une presse entre des doubles de papier buvard. Son point de fusion est alors de 56° C., mais il monte à 60° C. après plusieurs cristallisations dans l'éther.

Quoique M. Brodie n'ait pu purifier complétement ce corps dans lequel il a toujours rencontré des traces d'un corps oxygéné, ses analogues n'en conduisent pas moins à un hydrogène carboné de la formule C^mH^m.

En effet.	Calculé.	Trouvé.
C^m	85,71	85,31
H^m	14,28	14,44.

Constitution chimique de la myricine.

Les décompositions de la myricine ne sont pas aussi simples que celles de la cire de Chine, et on a pu voir combien il faut de soins et de patience pour purifier l'acide ou l'alcool de la myricine. C'est ce qui fit penser à M. Brodie que la myricine n'est pas une substance pure, mais qu'elle est un mélange de plusieurs matières curieuses. Les recherches auxquelles il s'est livré ont complétement confirmé ce soupçon.

Après avoir éliminé l'acide cérotique de la cire au moyen de traitements par l'alcool, on obtient un résidu qui fond à 64° C. Peu soluble dans l'alcool, il se dissout assez bien dans l'éther qui l'abandonne en barbes de plume. Ce précipité possède un point de fusion différent de celui du résidu que l'on obtient en évaporant la dissolution éthérée.

Par des opérations successives, M. Brodie parvint à élever jusqu'à 71,5° C. le point de fusion du précipité en barbes de plume. Un peu de pétrole mêlé à l'éther a singulièrement favorisé la purification.

Il a été impossible de pousser le point de fusion au delà de 72° C. ; à ce point la substance possède un aspect cristallin décidé et une consistance de cire.

Les nombres obtenus par l'analyse se distinguent essentiellement de tous ceux qu'on a obtenus en analysant une substance quelconque extraite de la myricine ; ces nombres s'accordent avec la formule

$$C^{92}H^{92}O^4.$$

C'est cette matière que M. Brodie appelle *myricine*.

C'est elle qui constitue la majeure partie des substances de la cire qui résistent à la saponification ; toutefois elle n'est pas la seule ; il faut encore en citer une autre qui souille aussi bien l'acide que l'alcool obtenus par la saponification.

L'auteur n'a pas étudié à fond cette substance ; cependant les quelques expériences qu'il nous fait connaître nous donnent déjà des indications précieuses.

La dissolution éthérée ou naphtique dans laquelle s'est déposée la mélissine avec le point de fusion de 85°, contient toujours une notable proportion d'une substance offrant l'aspect de la mélissine dont elle diffère par son point de fusion qui est parfaitement constant à 72°. Néanmoins l'analyse fournit des nombres qui sont sensiblement ceux de la mélissine.

Cependant, traitée par la chaux potassée, cette substance donne un acide qui diffère complétement de celui que la mélissine produit dans cette circonstance.

Cet acide auquel M. Brodie attribue la formule

$$C^{49}H^{49}O^{4}$$

ne se laisse pas dériver aussi simplement de la matière qui l'a fourni. Néanmoins M. Brodie ne désespérait pas de trouver une équation qui rendît parfaitement compte de la réaction ; mais il a sagement préféré s'abstenir, n'étant pas certain d'avoir opéré sur des substances chimiquement pures. La preuve en est, que par des cristallisations réitérées, il a réussi à obtenir une matière d'un point de fusion assez constant à 75° C., mais donnant avec la chaux potassée un acide dont le point de fusion était de 85°, et qui appartient à l'acide mélissique.

De cette manière, il obtint encore un autre acide qui entrait en fusion à 77° C.

A côté de l'acide palmitique qui fond à 62° centigrades, on trouve encore un autre acide d'un point de fusion moins élevé ; cet acide ne se sépare de l'acide palmitique qu'avec la plus grande difficulté. Il est très-soluble dans l'alcool et possède un toucher gras.

M. Brodie ignore si cet acide est combiné dans la cire avec la cérotine, ou si l'acide palmitique s'y comporte avec cet alcool comme avec la mélissine. Cependant il croit que l'acide au toucher gras est un produit de l'action que la potasse exerce sur l'huile qui fait partie

de la cire et à l'aide de laquelle il a préparé cet acide en faisant intervenir la potasse.

Cette huile, analysée par M. Léwy (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 547) est celle qui communique à la cire sa texture et son odeur particulière. M. Brodie a obtenu avec cette huile un acide et une substance insaponifiable qu'il nous fera, sans doute, connaître bientôt.

M. Brodie ajoute encore quelques renseignements sur la cire de Ceylan dont nous avons parlé dans l'*Annuaire* de 1849. Cette cire ne renferme pas d'acide cérotique et elle possède les caractères qui reviennent à la cire d'abeilles après que cette substance a été dépouillée de son acide cérotique. De même que la myricine, elle renferme plusieurs substances. Elle fond à 65,5° centigrades.

Mise en digestion avec l'éther froid, elle cède à ce liquide une portion de sa substance et le résidu possède un point de fusion de 65° centigrades. Si on la dissout dans l'éther et si on filtre la dissolution encore chaude pour la séparer du précipité cristallin qui se forme dans son sein, on obtient une matière fusible à 72°, d'un aspect cristallin et qui n'est que peu attaquée par la potasse ; mais qui se saponifie facilement avec la potasse fondante ; en un mot, elle possède tous les caractères de la myricine.

Les produits de la saponification de cette cire ressemblent également à ceux que fournit la myricine impure et leur séparation est tout aussi compliquée.

On en extrait un acide qui possède les caractères de l'acide palmitique ; M. Brodie en a encore extrait de la mélissine avec un point de fusion de 84°.

Le tableau que nous donnons ci-après des diverses substances que M. Brodie a extraites de la cire ou qu'il a préparées avec elle, permettra de saisir les analogies que ces corps ont entre eux.

Acide cérotique (cérine)..	$C^{54}H^{54}O^{4}$
Acide chlorocérotique...	$C^{54}H^{42}Cl^{12}O^{4}$
Éther cérotique........	$C^{58}H^{58}O^{4}\left\{\begin{array}{l}C^{54}H^{53}O^{3}\\C^{4}H^{5}O\end{array}\right.$
Éther chlorocérotique...	$C^{58}H^{46}Cl^{12}O^{4}\left\{\begin{array}{l}C^{54}H^{41}Cl^{12}O^{3}\\C^{4}H^{5}O\end{array}\right.$
Cérotine...............	$C^{54}H^{56}O^{2}$
Sulfate de cérotyle......	$SO^{3},C^{54}H^{55}O+HO$

Chlorocérotal..........	$C^{54}H^{41}Cl^{13}O^{2}$
Cérotine (Paraffine).....	$C^{54}H^{54}$
Chlorocérotine.......	$\begin{cases} C^{54}H^{35}Cl^{19} \\ C^{54}H^{33}Cl^{21} \\ C^{54}H^{32}Cl^{22} \end{cases}$
Cire de Chine..........	$C^{108}H^{108}O^{4} = \begin{cases} C^{54}H^{53}O^{3} \\ C^{54}H^{55}O \end{cases}$
Mélissine..............	$C^{60}H^{62}O^{2}$
Chlormélal............	$C^{60}H^{45,5}Cl^{14,5}O^{2}$
Acide mélissique........	$C^{69}H^{60}O^{4}$
Mélène (Paraffine)......	$C^{60}H^{60}$
Acide palmitique.......	$C^{32}H^{32}O^{4}$
Myricine (pure)........	$C^{92}H^{92}O^{4} = \begin{cases} C^{32}H^{31}O^{3} \\ C^{60}H^{61}O \end{cases}$

A ce tableau on pourrait ajouter l'acide $C^{49}H^{49}O^{4}$, dont la constitution, toutefois, n'est pas nettement établie.

Les analogies qui existent entre la cire et les corps gras pourraient faire croire, et c'est une hypothèse depuis longtemps émise, que la cire est l'aldéhyde de l'acide stéarique dans lequel elle se transforme sous des influences oxygénantes. Le travail de M. Brodie prouve l'inanité de cette hypothèse ; mais de plus il nous signale, entre ces substances, une relation très-curieuse.

Il n'y a pas très-longtemps, l'acide margarique passait pour le dernier terme de cette intéressante série d'acides gras, qui, commençant par l'acide formique, comprend les acides volatils du beurre et du blanc de baleine et qui tous se représentaient par la formule générale $(C^{m}H^{m})\,O^{4}$. Les acides et les alcools que M. Brodie nous fait connaître dans son intéressant travail, constituent les termes extrêmes de cette série.

Or, les relations qui existent entre ces acides, leurs alcools respectifs et leurs hydrogènes carbonés sont les mêmes que celles qui existent entre les acides, les alcools, etc., qui ne renferment que 4 équivalents de carbone. M. Brodie se demande donc si un alcool ne serait qu'un corps gras liquide et il pense que si on pouvait solidifier l'alcool, il se présenterait avec la consistance d'un corps gras ou d'une cire.

266. — Examen de l'essence d'asa fœtida; par M. HLASIWETZ (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 23).

L'*asa fœtida* du commerce consiste dans un corps gommeux, une résine et une huile essentielle, qui est la cause de la mauvaise odeur de cette gomme-résine.

L'alcool fort dissout cette huile ainsi que la résine; la gomme reste intacte et peut être éloignée au moyen de l'eau.

Si l'on soumet la liqueur alcoolique à la distillation, il reste une liqueur contenant toute la résine, qui se sépare au contact de l'eau, en flocons jaunâtres presque dénués d'odeur. L'huile, au contraire, se trouve dans le produit de la distillation et peut en être éloignée partiellement au moyen de l'eau.

On peut obtenir cette huile en quantité notable quand on distille avec de l'eau des fragments d'asa fœtida.

Purifiée par une seconde rectification, cette huile est limpide, jaune foncé.

Cette huile contenant du soufre, on ne peut pas se servir d'alambics de cuivre pour la préparer.

500 grammes d'asa fœtida fournissent environ 15 grammes d'essence.

Très-soluble dans l'alcool concentré et dans l'éther, elle se dissout faiblement dans l'eau; sa saveur, douce d'abord, devient ensuite forte et piquante; elle ne rougit pas l'épiderme et elle est sans action sur les papiers réactifs. Abandonnée à elle-même elle laisse dégager de l'hydrogène sulfuré, propriété que possède également l'asa fœtida brute. Elle ne se congèle pas dans un mélange réfrigérant. Elle ne se volatilise qu'en se décomposant partiellement et en abandonnant de l'hydrogène sulfuré, aussi ne peut-on pas fixer exactement son point d'ébullition; du reste elle commence à bouillir entre 135° et 140°.

A l'état pur et fraîchement préparée elle ne renferme pas d'oxygène. Mais par un séjour prolongé dans des vases imparfaitement fermés, elle devient acide et change légèrement d'odeur.

La composition de l'huile varie suivant qu'elle est de préparation plus ou moins ancienne; nous dirons de suite que d'après une multitude d'analyses M. Hlasiwetz s'est arrêté aux formules suivantes:

$$C^{24}H^{22}S^{3}\ ;\ C^{48}H^{44}S^{7}\ ;\ C^{84}H^{77}S^{12}\ ;\ C^{36}H^{33}S^{4}$$

et qu'indépendamment des combinaisons nouvelles qu'il a obtenues il a observé parmi les produits de leur décomposition, les acides oxalique, formique, acétique, métacétique, valérique, et un acide que l'auteur appelle métacétoacétique et qui n'est autre chose qu'un mélange d'acide acétique et d'acide métacétique.

Quand on distille l'essence d'asa fœtida dans un courant de gaz ammoniac, il se dépose à 150° dans le col de la cornue, des écailles blanches imbibées d'une huile jaune, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré. Ces écailles sont très-volatiles et se subliment déjà à la température de la main; ces écailles sont du sulfhydrate d'ammoniaque.

Chauffée avec du quintisulfure de potassium, l'essence d'asa fœtida ne distille qu'à 180°, en brunissant; une température de 150° suffit pour amener la distillation, quand on emploie le monosulfure.

Quand on la soumet à l'épreuve d'un courant de gaz chlorhydrique, elle change de nuance; rouge d'abord elle devient violette, puis noire; en même temps l'odeur devient caustique, alliacée, et l'huile elle-même contracte une forte viscosité. Le chlore produit le même changement de couleur, en développant de l'acide chlorhydrique et du chlorure de soufre; le résidu constitue une espèce de goudron à odeur détestable.

Avec les sels dont les dissolutions acides sont précipitées par l'hydrogène sulfuré, cette huile donne des précipités de sulfure; cependant les sels de platine et de mercure forment avec elle des combinaisons qui seront examinées plus loin.

Quand on introduit dans cette huile du potassium en fragments aplatis, il se produit un abondant dégagement de gaz, et le liquide se recouvre de couches brunes de sulfure de potassium; ce dégagement de gaz dure très-longtemps, le résidu peu considérable renferme encore du soufre, mais son odeur est devenue aromatique, et si on verse de l'acide acétique dans la dissolution aqueuse du sulfure de potassium obtenu dans cette circonstance, on observe une odeur de cannelle quand l'hydrogène sulfuré est complétement dissipé.

Cette huile cède de son soufre à l'oxyde d'argent, mais cependant on ne peut la désulfurer de cette manière; soumise à l'analyse après un traitement de ce genre, elle donne des résultats qui ne diffèrent en rien de ceux des huiles sulfurées précédentes.

Il est possible qu'une portion du soufre disparu ait été remplacée par l'oxygène de l'oxyde d'argent ; d'ailleurs, le vase dans lequel la réaction s'opère se tapisse intérieurement d'un miroir d'argent : ce phénomène est dû sans doute à la présence de l'acide formique qui se produit dans cette circonstance.

Quand on verse du bichlorure de platine dans une dissolution alcoolique de l'essence d'asa fœtida il se produit un précipité de composition variable ; ce précipité ne cristallise pas.

L'auteur a analysé 3 de ces précipités ; il leur assigne les formules

$$C^{48}H^{44}S^{16}Cl^{6}Pt^{7}$$
$$C^{48}H^{44}S^{19}Cl^{4}Pt^{9}$$
$$C^{48}H^{44}S^{15}Cl^{2}Pt^{5}.$$

Nous ne parlerons pas des efforts de l'auteur pour attribuer des formules rationnelles à ces précipités, qui sont évidemment des mélanges.

Si l'on agite, pendant quelque temps, l'essence d'asa fœtida avec de la litharge qu'on a fait bouillir avec de la potasse ; si l'on sépare le sulfure de plomb et si l'on renouvelle l'opération tant qu'il se dépose du sulfure, on obtient finalement une essence à odeur de romarin, qui, séchée sur le chlorure de calcium, constitue un liquide léger, incolore, auquel l'auteur assigne la formule

$$C^{48}H^{44}S^{9}.$$

On obtient une huile de composition identique en remplaçant le mélange désulfurant indiqué par de l'hydrate de plomb encore humide, que l'on fait digérer pendant 15 jours.

Il en est encore de même quand on traite de l'huile brute par un courant d'acide sulfureux ; ou quand on la distille sur la chaux sodée. Dans ce dernier cas, toutefois, il se produit en même temps de l'acide métacétique et de l'acide valérique.

Ces deux acides se retrouvent du reste dans l'eau qui a servi à extraire l'essence d'asa fœtida de la gomme-résine de ce nom : il est donc possible que l'*aqua asæ fœtidæ* des anciens doive une partie de sa propriété à la présence de ces deux acides.

Cependant ces acides n'ont pas été expulsés complétement par la distillation ; le résidu poisseux en contient encore ; pour les extraire,

l'auteur épuise par l'eau ce résidu, puis il distille les liqueurs après les avoir additionnées d'un peu d'acide sulfurique.

Il est évident que dans toutes ces circonstances ces acides se sont formés aux dépens de l'huile essentielle; du reste, l'auteur s'en est assuré directement.

La *résine* d'asa fœtida, que l'on extrait ainsi qu'il a été dit, est d'un blanc sale qui devient rose à l'air. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec une teinte colorée verte; l'eau la sépare de la dissolution en flocons roses. Soumise à la distillation, elle abandonne un peu d'huile à odeur d'asa fœtida; en même temps elle produit une écume considérable due à l'eau et à l'hydrogène sulfuré qui se dégagent.

Les huiles qui se produisent dans ces conditions sont vertes, bleues, violettes, ou rouges; leur odeur est plus ou moins aromatique; elles colorent en jaune la potasse faible qui sert à les laver. L'huile violette surtout cède dans ce cas un liquide qui rougit à l'air et qui possède un pouvoir colorant considérable.

Les liqueurs alcalines qui ont servi au lavage, renferment de l'acide formique et un peu d'acide acétique; elles sont exemptes d'acide métacétique et d'acide valérique.

La *gomme* d'asa fœtida fournit de l'acide formique et de l'acide acétique, quand on la soumet à la distillation sèche.

En exposant de l'essence brute avec de la soude caustique, à une température de 120°, la soude se prend, peu à peu, en une masse épaisse, brun verdâtre, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et une petite quantité d'essence non décomposée.

Traité par l'eau, le résidu abandonne de l'essence à odeur de romarin, à laquelle M. Hlasiwetz assigne la formule

$$C^{36}H^{33}S^{2}.$$

La dissolution sodique elle-même renferme du formiate et de l'acétate.

L'acide nitrique fumant agit avec énergie sur l'essence d'asa fœtida; il faut modérer la réaction de peur que le liquide ne s'enflamme, et n'ajouter l'acide que goutte à goutte d'abord; vers la fin cependant, l'oxydation se ralentit et alors on fait chauffer; on obtient alors un liquide jaune dans lequel nagent des flocons résineux.

La liqueur acide est neutralisée par le carbonate de soude, et on

décompose à chaud, par le nitrate d'argent; par le refroidissement, il se dépose deux cristallisations différentes, l'une en lames groupées en étoiles, l'autre en flocons dendritiques; la première est formée d'acétate, l'autre de *métacéto-acétate* d'argent. $C^5H^4O^3,AgO$.

Le résidu de la distillation renferme beaucoup d'acide oxalique.

L'acide métacéto-acétique se forme également quand on oxyde l'essence d'asa fœtida avec l'acide chromique.

Combinaisons mercurielles. — Une dissolution alcoolique concentrée, d'essence d'asa fœtida est abondamment précipitée par le bichlorure de mercure; ce précipité doit être rapidement séparé de la dissolution, sinon il noircit par suite de la formation du sulfure de mercure.

A mesure que l'alcool s'évapore, il se dépose une substance bitumineuse de la même nature que celle qui se forme sous l'influence du chlore et de l'acide chlorhydrique.

En épuisant le précipité blanc par de l'alcool bouillant, on lui enlève une substance qui se sépare par le refroidissement de la liqueur; cette substance constitue des aiguilles microscopiques d'un blanc soyeux, insolubles dans l'eau et même dans l'alcool, quand elles sont bien desséchées; la formule brute que l'auteur déduit de ses analyses est la suivante :

$$C^{24}H^{20}Cl^3Hg^6S^7.$$

La substance qui reste après qu'on a séparé la combinaison précédente au moyen de l'alcool, est une poudre grisâtre, tendre, sans odeur ni saveur : elle est insoluble dans l'eau, et même l'acide nitrique ne la dissout qu'incomplétement; le résidu possède une apparence cristalline.

La potasse noircit immédiatement cette substance à laquelle l'auteur attribue la formule

$$C^{12}H^{10}Cl^8Hg^{22}S^{18}.$$

L'auteur a essayé, mais sans succès, d'obtenir avec l'essence d'asa fœtida une combinaison sulfocyanurée; mais il a réussi en mettant l'une des combinaisons mercurielles qui précèdent en contact avec du sulfocyanure de potassium. Le mélange noircit aussitôt et fournit à la distillation une huile limpide qui possède une forte odeur de moutarde. Cette réaction et quelques autres que l'auteur rapporte, ont été calquées sur les expériences que M. Wertheim a publiées (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 580); elles tendent à prouver

ici que, de même que l'essence d'ail, l'essence d'asa fœtida est susceptible de se transformer en essence de moutarde sous l'influence du sulfocyanogène.

267. — Préparation de l'huile de lavande; par M. J. Bell (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 487).

L'auteur assure que l'huile de lavande du commerce doit l'odeur désagréable qu'elle possède ordinairement à ce qu'on distille en même temps les fleurs et les tiges, sans les séparer les unes des autres. Si, au contraire, on n'opère que sur les fleurs, on obtient moins d'essence, il est vrai, mais elle est de qualité irréprochable.

Le rendement des fleurs en essence de lavande est d'autant plus favorable qu'on agit plus en grand.

268. — Sur les moyens de reconnaître la pureté de l'essence de roses; par M. Guibourt (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* 3e série, t. XV, p. 345).

L'essence de roses se rapproche beaucoup de celle du bois de Rhodes; mais comme cette dernière est d'un prix fort élevé, on ne cherche pas généralement à la substituer à l'essence de roses : il n'en est pas de même d'essences tirées de divers *pelargonium*, que l'on connaît généralement sous le nom d'essence de géranium.

Cette essence de géranium est d'un prix peu élevé, et comme elle ne paye qu'un droit modique d'importation, de 75 à 80 centimes par kilogr., tandis que l'essence de roses est frappée d'un droit de 40 à 44 francs par kilogr., la tentation est grande. C'est à l'occasion d'une fraude de ce genre que M. Guibourt a comparé les essences de roses, de bois de Rhodes et de géranium.

Essai par l'iode.— On place un peu d'iode dans une petite capsule de verre, autour de laquelle on dispose des verres de montre qui contiennent chacun une ou deux gouttes d'essence : on recouvre le tout d'une cloche et au bout de quelques heures l'iode a bruni et même noirci les essences de géranium et de bois de Rhodes, tandis que l'essence de roses a conservé sa couleur naturelle.

Essai par la vapeur nitreuse. — En remplaçant l'iode par de la tournure de cuivre, sur laquelle on a versé 15 grammes environ d'acide nitrique, les essences de roses et de bois de Rhodes se colorent en jaune foncé; l'essence de géranium devient vert-pomme.

Essai par l'acide sulfurique. — On agit dans des verres de montre sur une ou plusieurs gouttes d'essence, avec une ou plusieurs gouttes d'acide sulfurique ; on mélange avec une baguette de verre ; l'essence de roses seule conserve sa couleur et son odeur. Les deux autres brunissent et perdent en même temps l'odeur qui les caractérise.

269. — Formation de l'essence de rue au moyen de l'huile de foie de morue ; par M. WAGNER (*Journal für prakt. Chemie,* t. XLVI, p. 155).

On sait qu'en mélangeant l'huile de foie de morue avec de l'acide sulfurique concentré, cette huile se prend d'abord en une masse élastique, rouge pourpre, passant, peu après, au rouge foncé. Quand on traite cette masse par un alcali caustique ou carbonaté, ou par une terre alcaline et qu'on chauffe ensuite, il se développe une odeur pénétrante rappelant l'essence de rue (*ruta graveolens*).

M. Wagner n'a pas réussi à préparer cette essence en quantité assez considérable pour en faire un examen approfondi ; cependant il a pu en constater les caractères essentiels.

En distillant avec de l'eau la masse obtenue en traitant l'huile de foie de morue par l'acide sulfurique, puis par la potasse, on obtient un liquide trouble, surnagé de gouttes huileuses qui possèdent l'odeur pénétrante de l'essence pure $C^{20}H^{20}O^{2}$.

L'essence de rue est voisine par sa composition de l'acide caprique $C^{20}H^{20}O^{4}$. M. Wagner voit dans la réaction indiquée plus haut un moyen pour constater la présence de cet acide dans les différents corps gras. Ainsi en chauffant du beurre frais avec de l'acide sulfurique concentré et en ajoutant de la potasse en excès à la masse en fusion, on aperçoit distinctement l'odeur de l'essence de rue, malgré celle des acides gras volatils contenus dans le beurre.

M. Wagner a observé la même odeur en soumettant à un semblable traitement de l'huile de baleine, des acides séparés de différents savons préparés avec cette huile, des harengs, des fromages gras, etc.

Enfin, l'auteur ajoute qu'après avoir abandonné à lui-même, pendant quelque temps, un mélange d'huile de baleine traité par l'acide sulfurique, puis par la chaux, il a obtenu par la distillation une eau trouble, ne possédant plus l'odeur de rue, mais bien celle de l'essence de menthe.

Ce fait est intéressant en ce que l'essence de rue est une isomère du stéaroptène de menthe.

270. — Études sur les essences de térébenthine, d'élémi et de gomart; par M. Deville (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 80).

M. Deville établit dans ce travail des droits d'antériorité sur le sujet qu'il traite : nous avons fait connaître en effet, en extrayant un mémoire de M. List (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 375), ce qu'il y a de plus important à connaître sur les hydrates formés par l'essence de térébenthine.

M. Deville signale encore un hydrate liquide qui se forme, après plusieurs années, au contact de l'essence de térébenthine et de l'alcool nitrique. C'est une huile visqueuse qui surnage le mélange et qui, chauffée à + 220°, donne de l'eau, de l'essence, puis le nouvel hydrate liquide dont la composition paraît mal définie.

L'acide phosphorique anhydre sépare l'eau de l'hydrate $C^{20}H^{16},6HO$ et fournit à la distillation un mélange de térébène et de colophène ; l'essence de térébenthine se comporte de même.

L'acide hydrochlorique forme avec les hydrates d'essence de térébenthine un camphre $C^{20}H^{16},2HCl$, que M. Deville considère comme identique avec le camphre de citrène.

« Son point de fusion, dit-il, est le même, 44°; lorsqu'on le chauffe, il perd de l'acide hydrochlorique ; traité par le potassium, il donne naissance à une huile fluide, incolore, dont l'odeur se confond avec celle de l'essence de citron. Lorsque l'on a fait la décomposition à la température la plus basse possible, le produit obtenu possède l'odeur suave du zest de citron. »

Si la réaction se produit avec trop de chaleur, il se formerait du citrène ; mais M. List a nié cette identité.

Essence d'élémi. — M. Deville rappelle qu'il existe plusieurs variétés de résine : il a retiré 13 pour 100 d'essence des résines de bonne qualité ; il décrit ainsi les propriétés de l'essence.

« Après les purifications ordinaires qui s'effectuent très-facilement, l'essence se présente comme un liquide incolore, d'une limpidité et d'une fluidité très-grande, d'une odeur assez agréable. Sa densité à 11 degrés centigrades est 0,849 ; son indice de réfraction moyen est 1,4719 à 15 degrés, c'est-à-dire le même que pour l'essence de térébenthine et la plupart de ses isomères. Elle dévie à gauche

le plan de polarisation de la lumière. Son pouvoir rotatoire est de 90° 30; c'est par conséquent une des substances qui tournent le plus fortement à gauche.

« Son point d'ébullition, que j'ai trouvé d'une fixité remarquable (propriété que ne partagent pas toutes les essences), est à 174 degrés centigrades sous la pression de 755 millimètres. J'ai trouvé, comme M. Stenhouse, à l'essence d'élémi, la composition des essences de térébenthine, de citron, etc.

« Sa densité de vapeur est encore la même que celle de l'essence de térébenthine.

« La densité trouvée est 4,84, le calcul donne 4,76.

« Contrairement à l'observation de M. Stenhouse, j'ai pu obtenir deux camphres d'élémi, l'un solide et cristallin, l'autre liquide. Tous les deux ont la même composition et sont isomériques avec les camphres de citron.

« La quantité d'acide chlorhydrique qu'absorbe l'essence d'élémi est considérable; elle s'élève à 47,7 pour 100 du poids de l'essence, et pour obtenir le camphre cristallisé, il faut continuer le courant de gaz jusqu'à ce qu'on ait dépassé beaucoup le moment où la saturation paraît complète. La matière est alors fluide, mais le camphre solide se dépose facilement après que l'excès d'acide s'est échappé au contact de l'air. La rotation de ce camphre est nulle comme celle du camphre de citron son isomère. »

M. Deville donne en terminant quelques détails sur la résine et l'essence de gomart.

« La résine était solide, sèche, quoique l'intérieur des fragments fût un peu mou. Elle était presque entièrement blanche et de texture cristalline; quelques cavités qui se rencontraient dans la masse résineuse paraissaient tapissées de cristaux très-petits et très-brillants. Son odeur tient le milieu entre l'odeur de la térébenthine et celle de la résine élémi, par conséquent elle est presque agréable. Elle est peu fusible et se divise dans l'eau bouillante en une multitude de grains visqueux,

« Lorsqu'on la distille avec de l'eau, la résine de gomart perd lentement son essence et n'en laisse échapper que 4,7 pour 100 de son poids environ. L'huile obtenue est toujours colorée. On la purifie en la laissant longtemps en contact avec de la potasse solide, la traitant par le potassium et la distillant ensuite. On obtient alors une huile incolore d'une limpidité parfaite.

« L'odeur de l'essence de gomart rappelle beaucoup celle de l'essence de térébenthine. Leur composition, la condensation de leurs éléments est la même.

« La densité de vapeur a été trouvée égale à 4,70. Le calcul donne 4,76.

« La capacité de saturation de l'essence de gomart la rapproche de l'essence de citron. Si l'on traite la première de ces huiles par l'acide chlorhydrique, on obtient deux produits très-difficiles à séparer. On refroidit fortement le produit brut pour pouvoir séparer au moyen de papiers absorbants un camphre solide, cristallisé en aiguilles soyeuses d'un blanc éclatant. Il est isomérique avec le camphre de citron. »

271. — Recherches sur l'anisol et le phénétol; par M. Cahours (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVII, p. 439).

M. Cahours rappelle d'abord que l'acide anilique et le salicylate de méthylène, qui sont deux isomères et qui se comportent très-différemment au contact des principaux réactifs, donnent cependant l'un et l'autre une même substance, l'anisol $C^{14}H^{8}O^{2}$, lorsqu'on les distille en présence de la baryte caustique. M. Cahours continue ensuite, dans ce travail, l'étude comparative des produits tirés de la série anilique et de la série salicylique.

Anisol mononitrique. — On ajoute l'acide nitrique fumant par petites portions dans l'anisol bien refroidi : il se fait un liquide d'un bleu noirâtre, oléagineux, qu'on lave avec une lessive alcaline, et que l'on distille ensuite sur du chlorure de calcium. De l'anisol intact distille d'abord ; l'anisol mononitrique est contenu dans les dernières parties de la distillation, lorsque la température s'élève à 260°.

L'anisol mononitrique est liquide, jaunâtre, limpide, plus pesant que l'eau, d'une odeur d'amandes amères, et bouillant à 262°-264°.

L'acide sulfurique concentré le dissout sans altération, et s'en sépare par une addition d'eau ; une lessive alcaline ne l'altère pas non plus, même à chaud.

Une nouvelle action de l'acide nitrique fumant le convertit en anisol bi et trinitrique.

Une solution alcoolique d'hydrosulfate d'ammoniaque le convertit en une nouvelle base, l'*anisidine*.

La formule de l'anisol mononitrique s'exprime ainsi :

$$\left.\begin{matrix}C^{14}H^{7}\\ AzO^{4}\end{matrix}\right\} O^{2}$$

Anisidine. — L'anisidine obtenue comme il vient d'être dit, reste dans l'alcool après l'action de l'hydrosulfate d'ammoniaque ; on concentre l'alcool séparé du dépôt de soufre, on y ajoute de l'acide hydrochlorique, et l'on obtient des aiguilles de chlorhydrate d'anisidine, qui se déposent par la concentration du liquide acide.

Ce sel, distillé avec une lessive concentrée de potasse, donne des vapeurs d'eau entraînant une huile qui se solidifie par le refroidissement.

Ces derniers cristaux, égouttés et séchés, représentent l'anisidine $C^{14}H^{9}AzO^{2}$, qui ne diffère de la valéridine $C^{14}H^{9}Az$ que par deux molécules d'oxygène.

L'anisidine forme des sels bien cristallisés avec la plupart des acides.

Anisidine nitrique, $\left.\begin{matrix}C^{14}H^{8}\\ AzO^{4}\end{matrix}\right\} AzO^{2}$ — Cette base s'obtient en remplaçant l'anisol nitrique par l'anisol binitrique. Le mode opératoire est le même ; mais, au lieu de distiller l'hydrochlorate brut sur de la potasse, on y versè de l'ammoniaque, qui précipite la base nouvelle.

Elle est alors rougeâtre, cristalline ; redissoute dans l'alcool bouillant, elle forme des aiguilles éclatantes couleur grenat.

Elle se dissout dans l'eau bouillante, dans l'éther, et forme des sels bien caractérisés avec les principaux acides ; le sulfate est incolore.

Elle fond par la chaleur, se sublime ensuite, en donnant une vapeur jaune et des aiguilles de même couleur.

Le brôme l'attaque, et donne une matière brune, résinoïde, non basique.

L'acide nitrique fumant agit de même.

M. Cahours décrit ensuite et analyse les sels suivants :

Hydrochlorate d'anisidine nitrique.		$HCl,\left.\begin{matrix}C^{14}H^{8}\\ AzO^{4}\end{matrix}\right\} AzO^{2}$
Hydrobromate	»	$HBr,\left.\begin{matrix}C^{14}H^{8}\\ AzO^{4}\end{matrix}\right\} AzO^{2}$

Sulfate d'anisidine nitrique	$SO^3,HO,C^{14}H^8,AzO^4,AzO^2$
Nitrate »	AzO^5,HO »
Chloroplatinate »	$HCl,PtCl^2$ »

Benzanisidide nitrique. — Lorsqu'on laisse tomber des cristaux d'anisidine binitrique dans du chlorure de benzoïle, et que l'on chauffe, de l'acide hydrochlorique se dégage et il se forme un composé analogue à la benzamide. Pour obtenir le produit pur, on traite les masses provenant de la réaction par l'eau, par l'acide hydrochlorique, par une lessive alcaline, et, après plusieurs lavages à l'eau, on les reprend par l'alcool bouillant, qui est son vrai dissolvant.

Il se sépare, par le refroidissement, de petites aiguilles jaunes, feutrées.

Ce produit est fusible et volatilisable par la chaleur; il contient

$$C^{28}H^{12}Az^2O^8.$$

Cinnasidide nitrique. — Ce composé s'obtient, comme le précédent, en remplaçant le chlorure de benzoïle par le chlorure de cinnamyle ; il renferme :

$$C^{32}H^{14}Az^2O^8.$$

On forme des corps analogues avec les chlorures du cumyle et d'anisyle.

Anisidine binitrique. — On fait digérer l'anisol binitrique avec une dissolution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque. On traite ensuite comme pour l'anisidine nitrique.

L'ammoniaque précipite une poudre d'un rouge vif ou violacé, non cristalline, peu soluble dans l'eau et dans l'éther, même à chaud, mais assez soluble dans l'alcool bouillant, qui, par le refroidissement, donne des aiguilles d'un violet noirâtre : c'est l'anisidine binitrique; la chaleur la fait fondre, et, par le refroidissement, elle cristallise comme du cinabre.

Elle forme, avec les acides en excès, des sels solubles et cristallisables; l'eau détruit ces combinaisons, et laisse la base insoluble.

L'acide nitrique fumant l'attaque, et donne une matière brunâtre, résinoïde, soluble dans les alcalis.

Acide chrysanisique. — Lorsqu'on a fait agir l'acide nitrique fumant sur l'acide anisique ou nitranisique, on obtient, avec l'ani-

sol bi et trinitrique, un acide qui cristallise de sa dissolution alcoolique en belles paillettes rhomboïdales d'un jaune d'or : c'est l'acide chrysanisique, isomère de l'anisol trinitrique, mais susceptible de former une série saline très-régulière. Cet acide ne diffère de l'acide picrique que par C^2H^2 ; il s'exprime par

$$C^{14}H^5Az^3O^{14} = \underbrace{C^{12}H^3Az^3O^{14}}_{\text{Acide picrique.}} + C^2H^2$$

Pour l'obtenir très-abondamment, on fait bouillir doucement, pendant une demi-heure ou trois quarts d'heure au plus, de l'acide nitranisique bien sec avec deux fois et demie ou trois fois son poids d'acide nitrique fumant ; au bout de ce temps, on retire le vase du feu, et l'on verse sur la liqueur acide, épaisse, quinze à vingt fois son volume d'eau. Il se sépare une huile jaune concrescible, dont l'ammoniaque sépare l'acide chrysanisique ; tandis que l'anisol bi et trinitrique sont complétement insolubles dans l'alcali volatil.

On fait cristalliser le sel d'ammoniaque, puis on le décompose par l'acide nitrique. L'acide chrysanisique peut être lavé à l'eau froide, puis séché et dissous dans l'alcool bouillant, qui le laisse déposer en petites écailles d'un jaune d'or très-vif.

L'eau le dissout à peine à chaud ; il est plus soluble dans l'éther.

Il fond par la chaleur, se volatilise, et donne une vapeur jaune, puis des écailles de même couleur.

L'acide nitrique concentré le convertit en acide picrique.

Distillé avec une dissolution de chlorure de chaux, il donne beaucoup de chloropicrine.

Il forme, avec la potasse, un sel soluble.

M. Cahours a décrit les sels suivants :

Chrysanisate d'ammoniaque........ $C^{14}H^5Az^3O^{14},AzH^3$

Aiguilles brunes, éclatantes ; très-solubles dans l'eau, précipitant la plupart des solutions métalliques.

Chrysanisate d'argent.............. $C^{14}H^4Az^3O^{13},AgO$

Flocons d'un beau jaune, insolubles dans l'eau.

Éther chrysanisique................ $C^{14}H^4Az^3O^{13},C^4H^5O$

On dissout l'acide dans l'alcool concentré, puis on y dirige du gaz chlorhydrique. Cet éther est solide, jaune, brillant, cristallisable.

Sulfanisolide.......................... $C^{14}H^7 \atop SO^2$ O^2.

Lorsqu'on dirige des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur de l'anisol refroidi, il se produit un liquide épais qui, étendu d'eau, donne de l'anisol intact qui surnage sous forme d'huile, de l'acide sulfanisolique qui reste dissous, et le sulfanisolide qui se dépose au fond de la liqueur en fines aiguilles. On les lave à l'eau distillée, puis on les dissout dans l'alcool, qui les abandonne par l'évaporation.

Ce sont des aiguilles déliées, argentines, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles par la chaleur, et volatilisables.

L'acide sulfurique concentré les convertit en acide sulfanisolique.

M. Cahours indique ensuite l'éther vino-salicylique bichloré et l'éther vino-salicylique binitrique qui s'obtiennent de la même façon que les mêmes éthers salicyliques méthylés déjà décrits par lui. Il étudie ensuite l'action de la baryte sur l'éther vino-salicylique.

Phénétol. — Il était intéressant de rechercher, après l'étude faite sur l'anisol, quel produit donnerait l'éther vino-salicylique distillé sur de la baryte caustique. M. Cahours a obtenu un liquide limpide, incolore, volatil, qu'il nomme phénétol, et qui rappelle toutes les propriétés de l'anisol ; sa composition n'en diffère que par l'addition de C^2H^2.

$$\underbrace{C^{16}H^{10}O^2}_{\text{Phénétol.}} = \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Anisol.}} + C^2H^2.$$

Le phénétol se purifie comme l'anisol ; l'acide sulfurique le dissout, et forme un acide sulfophénétolique.

L'action ménagée de l'acide nitrique paraît pouvoir conduire à la combinaison :

$$C^{16}H^9 \atop AzO^4$$

C'est un liquide oléagineux ; mais ici, comme avec l'anisol, on arrive plus facilement au phénétol binitrique :

$${C^{16}H^8 \atop 2AzO^4} O^2.$$

A l'aide de ce dernier produit, M. Cahours a obtenu sans peine la phénétidine nitrique, alcaloïde entièrement semblable à l'anisidine nitrique. Elle a pour formule :

$$C^{16}H^{10}AzO^2 \atop AzO^4$$

En rapprochant l'anisol et le phénétol du phénol $C^{12}H^6O^2$, on forme la série suivante :

Phénol	$C^{12}H^6O^2$	(acide phénique),
Anisol	$C^{12}H^6O^2,\ C^2H^2$	(phénol méthylé),
Phénétol	$C^{12}H^6O^2,\ 2C^2H^2$	(phénol biméthylé).

Ce qui permet d'entrevoir plusieurs termes dans lesquels C^2H^2 se combinera intimement et sous un multiple de plus en plus élevé, au groupement *phénique* : série dont on peut pressentir, par ce qui précède, le mode de formation, et établir de suite la formule générale

$$C^{12}H^6O^2(C^2H^2)^n :$$

de même qu'on a

pour les alcools	$H^2O^2(C^2H^2)^n$,	
pour les éthers	$HO\ (C^2H^2)^n$,	
pour les acides gras	$O^4\ (C^2H^2)^n$,	
pour les ammoniaques	$AzH^3(C^2H^2)^n$	(alcaloïdes de M. Wurtz),
pour les anilines	$C^{12}H^7Az(C^2H^2)^n$	(toluidine, etc.).

272. — Sur le styrax liquide et le baume du Perou ; par M. E. Kopp (*Mémoires de la Société du Muséum d'histoire naturelle de Strasbourg,* 13 *novembre* 1848, *et l'Institut,* n° 805).

Le baume du Pérou a été étudié dans ces derniers temps par M. Frémy et par M. Plantamour. M. Frémy y avait constaté la présence de l'acide cinnamique, de la cinnaméine et de plusieurs résines; dans quelques espèces de baumes du Pérou il rencontra également une matière solide cristalline, à laquelle il donna le nom de *métacinnaméine.* Au contact de la potasse dissoute dans l'alcool, la cinnaméine se transforme, d'après ce chimiste, en acide cinnamique et en un liquide, la *péruvine.* D'après M. Plantamour, il se forme en outre dans ces circonstances, de l'éther cinnamique et un nouvel acide, l'acide *carbobenzoïque.*

Les expériences de M. Kopp ne confirment pas les résultats obtenus par M. Plantamour, elles s'accordent avec celles de M. Frémy, quant au mode de dédoublement de la cinnaméine, mais non quant à la formule que M. Frémy attribue à cette substance.

Pour ce qui concerne le baume appelé styrax, nous possédons le travail fait par Simon, d'après lequel ce baume renferme une huile essentielle, le styrol, un corps cristallin, la styracine, de l'acide cinnamique et plusieurs résines. M. Simon constata, que sous l'influence de la potasse, la styracine se transforme en acide cinnamique et en styraçone liquide. M. Kopp a confirmé ces résultats.

L'auteur a démontré précédemment que le styrol est identique avec le cinnamène C^8H^8, de plus il s'est assuré qu'il existe la plus grande analogie de composition entre le styrax et le baume du Pérou.

La styracine peut exister dans deux états, dans un état amorphe, visqueux et à l'état cristallisé ; dans le premier état elle est identique avec la cinnaméine et dans le second avec la métacinnaméine ; il suffit de faire fondre la styracine cristallisée pour l'obtenir à l'état visqueux ; en cet état elle est composée d'après la formule :

$$C^{36}H^{18}O^{24}.$$

La péruvine est identique avec la styraçone; sa formule est

$$C^{18}H^{12}O^2.$$

L'équation suivante interprète très-bien la formation de la styraçone au moyen de la styracine :

$$\underbrace{C^{36}H^{18}O^4}_{\text{Styracine.}} + 2HO = \underbrace{C^{18}H^8O^4}_{\text{Acide cinnamique.}} + \underbrace{C^{18}H^{12}O^2}_{\text{Styraçone.}},$$

La styracine présente donc une grande analogie avec les matières grasses neutres qui, sous l'influence des alcalis, se transforment avec fixation d'eau en acides gras et en glycérine.

Ces corps s'obtiennent le plus facilement avec le styrax ; voici comment M. Kopp traite ce baume.

On distille le styrax avec cinq ou six fois son poids d'eau, dans un alambic en cuivre, muni d'un réfrigérant. L'eau qui se condense est surnagée d'une huile essentielle qui, décantée, desséchée sur le chlorure de calcium et distillée à 144°, constitue le *cinnamène* pur.

Le résidu de la distillation est traité, à l'ébullition, par une dissolution faible de carbonate de soude, qui enlève l'acide cinnamique libre, en donnant naissance à du cinnamate de soude qui reste en dissolution. On répète cette opération un grand nombre de fois et on remarque à la fin, et surtout en laissant refroidir à 30° ou 40°, que la matière résineuse devient de plus en plus spongieuse et qu'elle retient une substance huileuse, jaunâtre, assez visqueuse.

Les liquides aqueux renferment le cinnamate de soude et un petit excès de carbonate ainsi que du résinate de soude; on les concentre assez fortement et on les décompose ensuite par un excès d'acide hydrochlorique bouillant. La majeure partie de l'acide cinnamique se dépose dans la liqueur concentrée, sous la forme d'une huile brune, pesante, qui se solidifie par le refroidissement; en même temps le liquide aqueux se remplit de cristaux d'acide cinnamique. On enlève la matière résineuse, on exprime fortement les cristaux qu'on a préalablement lavés avec de l'eau froide et on distille. Les premiers produits qui passent sont de l'acide cinnamique à peu près pur; les dernières portions sont souillées par des huiles empyreumatiques; cependant en faisant dissoudre cet acide impur dans de l'eau distillée, bouillante, et filtrant à travers le filtre de M. Plantamour, l'huile reste sur le filtre et la liqueur filtrée se remplit de cristaux d'acide cinnamique blancs et purs. C'est le procédé le plus expéditif et le moins coûteux pour se procurer cet acide à l'état de pureté absolue.

En comprimant et en tenant entre les doigts la matière résineuse qui renferme entre ses pores le liquide jaune et opaque, ce dernier se sépare, on le recueille et on le filtre, soit au soleil, soit au moyen du filtre de M. Plantamour. La filtration s'opère lentement et la surface du liquide se solidifie assez vite. Le produit de la filtration est huileux, jaune, brunâtre, et se prend peu à peu en masse cristalline étoilée; cette substance constitue la styracine encore impure; pour la purifier, on la fait dissoudre dans environ dix fois son poids d'alcool à 50°, on décante la partie dissoute et on l'expose à une température assez basse. La styracine cristallise alors en très-belles aiguilles blanches, flexibles.

La résine dont on a séparé la styracine par expression, devient dure et cassante par le refroidissement complet; elle contient encore une quantité assez notable de styracine, et il est avantageux de l'employer à la préparation de la styraçone; on obtient alors une

nouvelle quantité de cinnamate alcalin, mélangé avec la résine. Pour cela, on la distille avec une dissolution assez concentrée de soude caustique; il passe un liquide laiteux, qui, saturé par du sel marin laisse déposer à sa surface une matière crémeuse, se réunissant peu à peu en couche huileuse; on l'enlève, on la filtre et on la rectifie. On obtient alors un liquide incolore, bouillant à 254°, qui cristallise à un basse température, et qui se liquéfie à 8° ; son odeur rappelle les grains de raisins écrasés; cette substance est la *styraçone.*

Dans l'alambic on trouve un liquide très-alcalin, brun-noir, dans lequel nagent de nombreux grains mamelonnés, jaunâtres et formés d'un mélange de cinnamate et de résinate de soude. On sépare le liquide par filtration, dans un entonnoir bouché par quelques fragments de verre ; on lave le résinate avec un peu d'eau qui, réunie avec la liqueur alcaline, peut servir à un nouveau traitement du styrax.

Mis en contact avec de l'eau, les globules laissent déposer une matière résineuse et la dissolution contient beaucoup de cinnamate de soude ainsi que du résinate. On précipite l'acide cinnamique et la résine par l'acide chlorhydrique. On sépare ces deux matières soit par l'eau bouillante, soit par de l'eau ammoniacale qui ne dissout pas les résines. Pour obtenir ces dernières à l'état de pureté, il faut successivement les laver avec de l'eau bouillante soit acide, soit ammoniacale, et enfin avec l'eau bouillante pure. On sépare les différentes résines au moyen de leur solubilité différente dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois; elles sont dures, cassantes, assez peu fusibles et très-peu colorées.

La styracine est le corps le plus intéressant du styrax; elle peut exister sous deux états : à l'état cristallin et fusible à 38°, à l'état liquide visqueux non cristallisable. On n'a qu'à faire fondre des cristaux de styracine pure, et souvent le liquide refuse de se solidifier par le refroidissement.

Quelquefois dans le traitement du styrax, on obtient aussi la styracine à l'état liquide, incristallisable, surtout lorsqu'on l'a laissée trop longtemps en contact avec les acides pour lui enlever les dernières traces de soude.

La styracine se combine avec les alcalis caustiques et se prend en une masse solide, formée de grains agglomérés. En chauffant il se forme de la styraçone et de l'acide cinnamique; sous l'influence

du chlore, elle donne de la styracine chlorée. Quand on distille cette dernière dans un courant de chlore, on obtient un liquide chloré, volatil, et un acide chloré cristallisable qui forme des sels cristallisables.

Traitée par l'acide nitrique, la styracine fournit de l'essence d'amandes amères, de l'acide hydrocyanique, des acides benzoïque, et nitrobenzoïque. Avec l'acide chromique elle donne de l'hydrure de benzoïle, de la résine et de l'acide benzoïque. Avec l'acide sulfurique concentré, elle produit de l'acide cinnamique et un corps brun soluble dans l'eau et insoluble dans les dissolutions salines.

M. Kopp promet de décrire successivement les composés intéressants dérivés de l'acide cinnamique, de la styracine, de la styraçone, et des résines qu'il a eu occasion d'examiner dans le cours de ses recherches.

273. — Sur la styracine; par M. Toel; — **Sur la constitution de la styracine;** par M. Strecker (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 9 et 10).

Le travail que M. Toel vient de publier confirme les résultats obtenus par M. Kopp quant à la constitution de la styracine; pour ce dernier comme pour M. Toel, la styracine possède une constitution analogue à celle des corps gras.

Pour obtenir la styracine, l'auteur distille le styrax avec une dissolution de carbonate de soude; il en résulte d'abord de l'acide cinnamique et du cinnamène (styrol), comme produit secondaire, et un résidu résinoïde qu'on débarrasse du cinnamate de soude par des lavages, puis après l'avoir fait sécher, on le met à macérer dans l'alcool froid, qui enlève la majeure partie de la matière colorante résineuse. Le résidu contient la styracine encore impure; on la purifie par des cristallisations dans un mélange d'alcool et d'éther. On voit que ce procédé revient à celui que M. Kopp a fait connaître dès 1848, et que nous exposons plus haut.

La styracine constitue des prismes groupés en faisceaux, fusibles à 44°, sans odeur ni saveur et insolubles dans l'eau. L'éther la dissout facilement. Les résultats obtenus avec cette substance, M. Toel les exprime par

$$C^{60}H^{28}O^{6}.$$

Distillée avec de la soude caustique, cette substance se transforme, d'après M. Simon, en acide cinnamique et en un corps huileux que ce

chimiste a appelé *styracine*. Au lieu de ce liquide, M. Toel obtient un corps cristallisable de la formule

$$C^{42}H^{23}O^{5}.$$

auquel il donne le nom de *styrone*. C'est, comme on voit, la styraçone de M. Kopp, moins, toutefois, la formule, qui va être rectifiée plus bas.

Cette substance est entraînée par la vapeur d'eau ; elle reste d'abord en suspension dans le produit de la distillation ; mais bientôt ce liquide se remplit d'aiguilles de styrone. L'eau en retient encore en dissolution une petite quantité, qu'on peut séparer soit en agitant avec de l'éther, soit en saturant le liquide avec du sel marin.

Le styrone constitue de longues aiguilles soyeuses, fusibles à 33°, volatiles et douées d'une agréable odeur de jacinthe ; assez soluble dans l'eau, cette substance se dissout abondamment dans l'alcool, l'éther, le styrol, les huiles grasses et essentielles.

Avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique affaibli, il fournit de l'essence d'amandes amères. On a vu dans le précédent article que la styracine est dans le même cas.

Styracine chlorée $C^{60}H^{21}Cl^{7}O^{6}$. — Au contact du chlore sec la styracine se transforme, avec dégagement de chaleur, dans une masse visqueuse. On domine la réaction en chauffant la masse à 100°.

En cet état, cette substance possède une odeur analogue au copahu ; elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui l'abandonne de nouveau à l'état amorphe.

Quand on traite ce corps par un excès de potasse dissoute dans l'alcool, il se forme une bouillie de cristaux d'acide *chlorocinnamique* $C^{18}H^{7}ClO^{4}$, uni à la potasse et accompagné de chlorure de potassium et d'un corps huileux, chloré. Après avoir lavé les cristaux avec de l'alcool on les fait dissoudre dans l'eau et on décompose par l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, l'acide se dépose en longues aiguilles que l'on obtient pures après une seconde cristallisation.

L'acide chlorocinnamique se présente en aiguilles brillantes et flexibles, dénuées d'odeur. Il fond à 132° et se sublime à une température plus élevée. Sa vapeur provoque la toux.

Il est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Le *chlorocinnamate d'ammoniaque* contient 1 équivalent d'eau

et forme des aiguilles enchevêtrées. Celui de baryte renferme également 1 équivalent d'eau; il est soluble dans l'eau bouillante, qui le dépose en lamelles.

Le sel de chaux ressemble à celui d'ammoniaque et se dissout faiblement dans l'eau.

Le *chlorocinnamate d'argent* constitue des aiguilles fines qui se colorent à la lumière. Il est anhydre.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, la styracine d'après M. Kopp et M. Toel doit être comparée, pour sa constitution, aux corps gras. A la place des formules complexes admises par M. Toel, M. Strecker propose de substituer les formules

$C^{18}H^{10}O^{2}$ pour le styrone,

et $C^{36}H^{16}O^{4}$ pour la styracine ;

formules très-rapprochées de celles de M. Kopp.

La décomposition de la styracine s'explique alors de la manière suivante :

$$\underbrace{C^{36}H^{16}O^{4}}_{\text{Styracine.}} + 2HO = \underbrace{C^{18}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide cinnamique.}} + \underbrace{C^{18}H^{10}O^{2}}_{\text{Styrone.}}$$

De plus, il résulte de ces formules que le *styrone est l'alcool de l'acide cinnamique.*

274. — Sur une nouvelle variété de baume de copahu ; par M. Posselt (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXIX, p. 67).

Les variétés du baume de copahu usitées dans le commerce, se caractérisent par une résine acide, l'acide *copahuvique*, dont le sel ammonique est cristallisable ; quand cela n'a pas lieu, on conclut d'ordinaire à une falsification du baume.

Or, M. Posselt décrit une variété de baume de copahu qui ne présente pas ce caractère, et qui n'en est pas moins parfaitement pur. Ce baume est originaire du Brésil. Il possède l'odeur et la saveur qui caractérisent cette substance. Sa densité est de 0,94. Mêlé avec de la potasse ou de l'ammoniaque, il demeure trouble, et ne constitue jamais de mélange savonneux ; il se sépare même au bout de quelque temps. Il ne se dissout pas entièrement dans l'alcool, mais il forme un liquide laiteux. Il renferme 82 pour 100 d'huile et 18 pour 100 de résine.

L'huile fut extraite par la distillation du baume avec de l'eau ;

rectifiée par une seconde distillation, et desséchée sur le chlorure de calcium, elle possédait une densité de 0,91 et un point d'ébullition situé à 252°C. ; mais elle ne distille qu'en se décomposant. Elle est visqueuse, incolore, et possède une forte odeur de copahu.

L'éther la dissout en toutes proportions ; mais elle est moins soluble dans l'alcool. Elle absorbe vivement le gaz chlorhydrique, et constitue alors un liquide brun, fumant à l'air.

Cette huile appartient à la classe des hydrocarbures qui possèdent la formule $C^{10}H^{8}$. Elle se distingue de l'essence de copahu ordinaire par sa viscosité, son point d'ébullition et la manière dont elle se comporte envers l'alcool et le gaz chlorhydrique ; M. Posselt l'appelle *essence de paracopahu.*

L'acide nitrique de 1,32 de densité est sans action sur elle à la température ordinaire; mais quand on l'étend d'eau et qu'on chauffe, il se produit un corps résineux, et on observe un dégagement de vapeurs nitreuses, d'acide carbonique et d'acides organiques volatils. Le résidu contient une résine inattaquable par l'acide nitrique et un acide cristallin soluble dans l'eau.

La résine est jaune ; elle est légèrement soluble dans l'eau ; elle se dissout parfaitement dans l'alcool et dans l'éther, possède une réaction acide, et se combine avec la potasse et l'ammoniaque.

L'acide se dissout aussi dans l'alcool, l'éther, le pétrole ; il est dénué d'odeur, mais il possède une saveur faiblement amère.

L'essence de paracopahu détone au contact de l'acide nitrique fumant ; l'iode s'y dissout ; le chlore l'attaque vivement.

La différence qui existe entre les deux essences est encore bien plus prononcée entre les deux résines de copahu ; celle de la variété examinée par M. Posselt se compose de deux résines, l'une soluble dans l'alcool, l'autre insoluble dans ce liquide même bouillant. La résine soluble est la plus abondante. Elle est de couleur jaune, et se ramollit à une température peu élevée; elle se dissout aussi dans l'éther et dans le naphte ; ses dissolutions ne sont pas acides, et elles n'abandonnent pas la résine à l'état cristallin.

Elle renferme 60 pour 100 de carbone et 8,48 pour 100 d'hydrogène.

La résine insoluble dans l'alcool possède la même couleur que la précédente ; avec l'éther et le naphte, elle forme des dissolutions qui ne possèdent pas de réaction acide. Elle est insoluble dans une lessive de potasse ou de soude.

Elle renferme environ 82 pour 100 de carbone et 10,50 pour 100 d'hydrogène.

275. — Sur l'acide térébique; par M. Cailliot (*l'Institut,* 1849, n° 827, p. 354).

L'acide térébique paraît produire divers genres de sels.

En traitant les carbonates insolubles par l'acide térébique, on obtient une série de sels qui sont tous solubles et cristallisables; l'acide étant $C^{14}H^{10}O^{8}$, les térébates ont pour formule :

$$C^{14}H^{9}O^{7},MO.$$

Lorsque l'acide térébique n'est pas en excès et qu'on emploie, au contraire, un excès de base soluble pour le saturer, il se fixe 2 ou 3 équivalents d'eau sur l'acide, qui forme alors deux séries salines distinctes des précédents.

Dans chacune de ces séries l'acide térébique sature 2 équivalents de base.

M. Cailliot a ainsi obtenu les *métatérébates* $C^{14}H^{13}O^{11},2MO$ et les *diatérébates* $C^{14}H^{10}O^{8},2MO$.

L'eau est essentielle à la composition de ces sels, et lorsqu'on cherche à l'expulser on forme des produits pyrogénés.

M. Cailliot a cependant obtenu les sels suivants :

$$C^{14}H^{8}O^{6},2PbO,$$
$$C^{14}H^{8}O^{6},\ PbO,2HO$$
$$C^{14}H^{8}O^{6},2PbO,2PbO$$
$$C^{14}H^{8}O^{6},5PbO,2HO$$
$$C^{14}H^{8}O^{6},5PbO,2PbO.$$

Ces exceptions embarrassent M. Cailliot, qui paraît étranger aux connaissances dernièrement acquises sur la valeur de la base dans les groupements salins. Il persévère dans les idées si malheureusement soutenues encore par la plupart des chimistes, et qui consiste à rechercher dans la constitution de l'acide seul, la constitution de tous les sels qui en dérivent.

M. Cailliot signale encore les éthers térébiques qu'il est parvenu à obtenir et qu'il représente par la formule générale :

$$C^{14}H^{9}O^{7}(C^{n}H^{n})O.$$

Ajoutons toutefois qu'il n'a donné là qu'un extrait de son travail; nous aurons occasion d'y revenir lorsqu'il sera complétement publié.

276. — Sur l'asclépion ; par M. List (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 125).

L'*asclepias zyriaca* contient, surtout quand il est en floraison, un suc laiteux, dans lequel on reconnaît, à l'aide du microscope, des grains grenus et quelques gouttes huileuses. Ce suc est visqueux, légèrement acide, son odeur rappelle les abricots.

M. List a trouvé dans ce suc une résine cristallisée, qu'il appelle asclépion. Quand on chauffe le suc, l'albumine se coagule et entraîne avec lui l'asclépion, de sorte que la partie liquide en est tout à fait exempte. En agitant, ensuite, le coagulum avec l'éther, on sépare la résine qui cristallise après une évaporation convenable. On la purifie en la traitant à plusieurs reprises par l'éther anhydre qui la dissout, en laissant intacte une substance étrangère qui y adhère fortement.

L'asclépion pur se présente en masses blanches, cristallisées en choux-fleurs; à l'aide d'une évaporation lente on l'obtient en masse fibreuse, rayonnée.

Il est inodore et sans saveur. L'eau et l'alcool sont sans action, mais l'éther le dissout rapidement et beaucoup plus vite que ne le font l'essence de térébenthine, le pétrole ou l'acide acétique concentré. Une lessive de potasse, concentrée et chaude, est sans action.

Vers 104° environ, cette résine entre en fusion et une fois fondue elle reste amorphe; si on augmente la chaleur, elle se décompose et répand une odeur qui rappelle le caoutchouc chauffé; elle n'est pas volatile.

Par ses propriétés chimiques et physiologiques, l'asclépion se range près de la lactucone (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 342). En supposant donc que la formule $C^{40}H^{32}O^{3}$, que M. Lenoir et M. Ludwig attribuent à cette substance, soit la vraie, celle de l'asclépion devra être $C^{40}H^{34}O^{6}$; elle s'accorde en effet avec les résultats analytiques obtenus par M. List.

Cette formule fait de l'asclépion un isomère de l'acide camphorique anhydre.

277. — Sur l'acide fosrésique; par M. Bastick (*Archiv der Pharmacie,* t. CIX, p. 314).

Dans une fouille faite à Highgate, M. Bastick a trouvé une résine fossile, déjà examinée par M. Thomson : cette résine a donné avec l'acide nitrique un acide que M. Bastick croit nouveau et qu'il appelle *fosrésique.* L'eau le précipite de la dissolution nitrique; bien lavé il constitue une poudre blanche assez soluble dans l'eau chaude. Sa saveur est à la fois acide et amère; il s'enflamme à chaud en laissant un résidu charbonneux. Il est soluble dans l'alcool et l'éther.

Ses sels sont incristallisables; ceux de chaux, de baryte et de magnésie sont insolubles, ainsi que ceux de plomb, de fer, de zinc et de mercure.

Le seul caractère qui le distingue de l'acide picrique, c'est la moindre solubilité de ses sels dans l'alcool.

278. — Sur la préparation de la santonine; par M. Calloud (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* 3e série, t. XV, p. 106).

Les sommités fleuries des artémisia, que l'on désigne encore sous le nom de semen-contra, fournissent un médicament actif contre le lombric aussi bien que contre le ténia, et dont le principe semble résider essentiellement dans la santonine. La santonine est une matière blanche, cristalline, soluble dans 4000 parties d'eau froide, et dans 250 parties d'eau chaude, dans 40 parties d'alcool et 70 parties d'éther. Elle est soluble encore dans les huiles et dans les essences; elle forme avec les bases terreuses ou métalliques des sels solubles d'où les acides déplacent la santonine.

M. Merck avait déjà proposé de l'extraire, en traitant le semen-contra par la chaux (soit 10 kilogr. de semen-contra d'Alep, 80 litres d'eau et 600 grammes de chaux vive), après ébullition du mélange, filtration et réduction à 10 ou 12 litres; on précipite la santonine par un excès d'acide hydrochlorique, mais elle est alors mélangée à une grande quantité de matière résinoïde que M. Calloud est parvenu à dissoudre. On en verse 50 grammes sur le précipité obtenu avec les proportions précédentes; la santonine reste intacte; il suffit de la faire dissoudre à chaud dans l'alcool fort avec addition de noir animal.

M. Calloud donne d'ailleurs de nombreux détails de préparation, auxquels il sera toujours utile de recourir.

279.—Sur les bases organiques volatiles; par M. HOFMANN (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXX, p. 129).

M. Hofmann revient avec détail sur quelques combinaisons aniliques qu'il a signalées dans différentes occasions (voir les précédents *Annuaires*).

L'action que le chlorure de cyanogène exerce sur l'aniline varie suivant qu'on opère en présence ou à l'abri de l'eau; on a déjà vu (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 399) que dans ce dernier cas il se produit du chlorhydrate de mélaniline.

Mais si le chlorure ou l'aniline n'ont pas été parfaitement déshydratés, il se forme, à côté de la mélaniline, un second corps qui se dépose en aiguilles rosées après qu'on a déplacé la mélaniline au moyen d'un alcali. Si l'on a fait usage d'un chlorure de cyanogène obtenu en faisant arriver du chlore dans une dissolution d'acide cyanhydrique, il ne se produit, à côté du chlorhydrate d'aniline, que les aiguilles de la substance nouvelle et il ne se forme que peu de mélaniline.

Ces cristaux sont du *cyanate anomal d'aniline* ou, ce qui revient au même, de l'*urée anilique* $C^{14}H^{8}Az^{2}O^{2}$. On les purifie par le charbon animal et en les faisant cristalliser une ou deux fois dans l'eau.

On a vu, dans une autre occasion, qu'on obtient le même corps en mélangeant des dissolutions de chlorhydrate d'aniline avec du cyanate de potasse. Enfin un troisième procédé consiste à faire condenser dans de l'aniline anhydre les vapeurs d'acide cyanique qui se dégagent quand on distille de l'acide cyanique. Dans ce cas, l'aniline doit être bien refroidie.

L'urée anilique est peu soluble dans l'eau froide, mais elle se dissout abondamment dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Elle peut être chauffée avec les acides et les alcalis faibles sans s'altérer. La potasse concentrée la décompose en ammoniaque et en aniline.

A froid, l'acide sulfurique concentré ne paraît pas décomposer l'urée anilique, mais quand on chauffe il se dégage de l'acide carbonique et il se forme de l'acide sulfanilique (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 467).

Cette urée ne forme pas de combinaisons avec les acides, et l'eau contenant de l'acide oxalique n'en augmente pas la solubilité; c'est

pour cela que M. Hofmann attribue à cette substance une constitution différente de celle de l'urée; il la considère comme une combinaison de carbamide et de carbanilide $CO,AzH^2 + CO,C^{12}AzH^6$, et en effet elle se décompose dans ces deux corps quand on la chauffe.

Chauffée modérément d'abord, l'urée anilique se fond; mais si on augmente la température, il se dégage beaucoup d'ammoniaque pendant que le liquide de la cornue se prend d'abord en masse cristalline pour se liquéfier ensuite et distiller quand on vient à chauffer davantage. Quand l'ammoniaque ne se dégage plus et que le résidu solide de la cornue se liquéfie de nouveau, ce résidu n'est plus qu'un mélange de carbanilide et d'acide cyanurique : pour les séparer on fait bouillir le résidu avec beaucoup d'eau, qui dissout l'acide sans agir sensiblement sur la carbanilide.

Si, dans cette circonstance, il ne s'est pas formé de carbamide c'est que ce corps est peu stable; mais on trouve ses dérivés parmi les produits de la réaction, car la carbamide est un sous-multiple de l'urée qui, comme on sait, se transforme en acide cyanurique et en ammoniaque quand on la soumet à la distillation sèche.

A côté de cette combinaison M. Hofmann en décrit une autre qui s'y rattache intimement et qui a été indiquée précédemment (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 404); elle se forme quand on fait réagir le chlorure de cyanogène sur la nitraniline, où elle accompagne la dinitromélaniline.

Ce corps, que l'auteur appelle *carbamide-nitrocarbanilide*, est neutre; il s'isole sans peine de la dissolution brute, en faisant dissoudre ce dernier dans l'eau bouillante, d'où il se sépare en longues aiguilles jaunes.

D'après ses analyses, M. Hofmann lui attribue la formule

$$C^{14}Az^3H^7O^6 = \underbrace{CO,AzH^2}_{\text{Carbamide.}} + \underbrace{CO,C^{12}(H^5AzO^4)Az}_{\text{Nitrocarbanilide.}}$$

Carbanilide $CO,C^{12}AzH^6$. — Cette substance est peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout abondamment dans l'alcool et dans l'éther. La dissolution bouillante abandonne de belles aiguilles soyeuses, dont on détruit la teinte rougeâtre par un traitement au moyen du noir animal. La carbanilide est inodore, mais quand on la chauffe elle développe une odeur repoussante, analogue à l'acide benzoïque. Elle fond à 205 C. et se volatilise sans altération.

On peut encore la préparer en faisant réagir l'acide chloroxycarbonique sur l'aniline ; cet alcaloïde se solidifie aussitôt en dégageant beaucoup de chaleur et se transforme en carbanilide et en chlorhydrate d'aniline ; un traitement par l'eau bouillante éloigne ce dernier, tandis qu'il laisse la carbanilide pour résidu.

Distillée rapidement, ou traitée par une lessive de potasse bouillante, la carbanilide se décompose en aniline et en acide carbonique.

Combinaisons sulfurées. — Le sulfocyanhydrate d'aniline, qui correspond à l'urée anilique, se comporte sous l'influence de la chaleur d'une manière analogue à celle-ci ; il se forme un composé correspondant à la carbanilide ; la *sulfocarbanilide* $C^{12}AzH^6,CS$, accompagnée des produits de décomposition du sulfocyanhydrate d'ammoniaque.

$$\underbrace{2(C^{12}AzH^7,HS^2,C^2Az)}_{\text{Sulfocyanhydrate d'aniline.}} = \underbrace{2(C^{12}AzH^6,CS)}_{\text{Sulfo-carbanilide}} + \underbrace{(AzH^4C^2AzS^2)}_{\text{Sulfocyanhydrate d'ammoniaque.}}$$

La sulfocarbanilide a encore été obtenue en traitant l'aniline par le sulfure de carbone ; à la température ordinaire la réaction ne s'achève qu'au bout de plusieurs semaines, mais quand on chauffe il suffit d'environ deux jours.

Cette substance est très-peu soluble dans l'eau ; l'alcool et l'éther la dissolvent aisément et les dissolutions chaudes laissent déposer l'aniline en lames irisées. Elle se caractérise par une amertume extraordinaire ; elle fond à 140° et distille sans altération.

Avec l'acide sulfurique et les alcalis elle se comporte d'une manière analogue à la carbanilide.

Cependant avec une dissolution de potasse dans l'alcool, il se produit de la carbanilide et du sulfure de potassium ; l'oxyde de mercure se comporte de même quand on le fait chauffer avec une dissolution alcoolique de sulfocarbanilide.

280. — Sur les substances végétales azotées, comme sources d'alcaloïdes artificiels ; par M. STENHOUSE (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 198, et LXXII, p. 86).

M. Stenhouse généralise ce fait depuis longtemps connu, savoir que quand on détruit les substances organiques azotées par la chaleur, le produit goudronneux qui en résulte renferme un certain nombre de bases organiques. Il a donc placé dans les mêmes con-

ditions les substances azotées les plus variées et il a constamment observé des alcaloïdes parmi les produits de décomposition; d'ailleurs ces bases étaient toujours accompagnées d'ammoniaque, ce qui a conduit M. Stenhouse à poser en principe que « toutes les fois qu'il se forme une notable quantité d'ammoniaque aux dépens de substances organiques azotées, cette ammoniaque est accompagnée d'une certaine proportion de bases organiques. »

Les premiers essais furent faits avec des haricots (*phaseolus communis*), qui contiennent un peu plus de 22 pour 100 de substance azotée. Les haricots furent distillés dans des cylindres de fonte. Il se dégageait un gaz d'une odeur repoussante et un liquide fortement alcalin, qui avait une grande ressemblance avec les produits de la distillation des os et autres matières animales; il contenait, entre autres, de l'acétone, de l'esprit de bois, de l'acide acétique, des huiles empyreumatiques, du goudron, de l'ammoniaque et des bases végétales. On neutralisa le tout avec de l'acide chlorhydrique, on lava le goudron avec de l'eau aiguisée par cet acide et on fit bouillir pour volatiliser l'acétone et les autres corps volatils. Après le refroidissement, le liquide acide fut filtré sur du charbon de bois qui retint la substance résineuse, puis, distillé avec de la chaux, il se dégagea beaucoup d'ammoniaque accompagnée d'huiles basiques qui se réunirent à la surface du liquide; les premiers produits de la distillation étaient les plus riches de ces substances, aussi furent-ils mis à part.

On neutralisa ces produits par de l'acide chlorhydrique; il resta un corps huileux neutre qui fut séparé. Quant à la dissolution chlorhydrique, il faut éviter de la faire évaporer trop fréquemment parce que les chlorhydrates alcalins se décomposent facilement en donnant naissance à une résine brune.

Parmi ces alcaloïdes, tous très-semblables pour les propriétés, M. Stenhouse en a constaté un dont la composition $C^{10}AzH^6$, se rapproche de celle de la picoline, déjà observée par M. Anderson (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 530, et 1849, p. 535) et qui partage en outre certaines propriétés de la nicotine.

Pour isoler cette base et pour déterminer, au moins approximativement, la constitution des autres, M. Anderson s'est fondé sur les points d'ébullition. Il a d'abord cherché à débarrasser le liquide alcalin de l'ammoniaque libre qu'il peut contenir, en le secouant avec une lessive concentrée de potasse, ce qui lui a causé nécessaire-

ment une notable perte de substance; ensuite, il les fit séjourner sur de la potasse fondue, pour les déshydrater.

Le liquide ainsi purifié possédait un point d'ébullition très-peu fixe ; cependant ce point demeura passablement constant entre 150 et 155° C.; on mit à profit cette circonstance pour recueillir une certaine quantité d'huile ; une autre portion fut recueillie entre 160 et 165° C. Les derniers produits passèrent entre 165 et 220° C. Enfin ces différents produits furent encore rectifiés séparément.

Tous ces produits sont liquides et doués d'un pouvoir réfringent considérable; ils possèdent une odeur piquante et aromatique qui adhère fortement aux mains et aux habits.

Les plus volatils sont assez solubles dans l'eau, mais tous forment des sels cristallisables et précipitent les sels de cuivre en redissolvant le précipité quand ils sont employés en excès. Avec l'acide nitrique ils produisent rapidement des résines jaunes; ils brunissent à l'air toutes les fois qu'on les fait bouillir.

C'est le liquide bouillant entre 150 et 155° que M. Anderson a analysé, et dans lequel il a reconnu une base qui est probablement la picoline.

Il a également analysé les autres produits volatils, mais il n'est arrivé à aucune formule définie.

Ces produits volatils se sont tous montrés exempts d'aniline et de quinoléine.

Il en a encore été de même des produits de la distillation des tourteaux de lin qui ont été, du reste, moins riches en bases organiques. M. Stenhouse a opéré sur 100 kilogrammes de tourteaux ; les produits ont été traités comme précédemment, ils différaient de ceux fournis par les haricots, par l'odeur, mais ils partageaient avec eux les autres propriétés.

Les produits de la distillation du froment (*triticum hybernum*) étaient acides; riches en ammoniaque et exempts d'aniline et de quinoléine. Les bases organiques qu'ils renfermaient possédaient en général les caractères de celles qui ont été obtenues avec les haricots et les tourteaux ; cependant elles paraissaient plus volatiles.

La tourbe, provenant des tourbières de Glasgow, se comporta en tout comme les substances déjà examinées. Les produits de la distillation étaient assez riches en alcaloïdes, exempts, toutefois, d'aniline et probablement de quinoléine.

Par contre, les produits de la distillation du bois ne renfermaient

que peu ou point de bases organiques : à peine s'il y avait des traces d'ammoniaque.

M. Stenhouse indique ce fait comme pouvant servir à éclaircir la question de l'origine de la houille. Que si, parmi les produits de décomposition de la tourbe, on ne trouve ni aniline ni quinoléine, cela tient peut-être à ce que les différents genres de plantes ne fournissent pas les mêmes produits quand on les soumet à la distillation ; cette opinion n'a rien d'irrationnel.

Quand on fait bouillir des substances organiques azotées avec de la potasse, il se dégage, comme on sait, de l'ammoniaque; M. Stenhouse a donc cherché si cette ammoniaque n'est pas accompagnée d'une ou plusieurs autres bases organiques.

Afin de recueillir les produits volatils, il a opéré dans des cornues munies d'allonges, convenablement refroidies. Les haricots et les tourteaux de lin ont fourni des liquides basiques qui ne différaient pas des produits de la distillation sèche de ces matières.

Il en fut de même des produits qui se formèrent en faisant bouillir la fougère, *pteris aquilina*, avec de la potasse. Mais le pollen du lycopodium a fourni, entre autres, une huile basique peu soluble dans l'eau et douée d'une odeur qui la différenciait de celles obtenues précédemment.

Quant aux bases formées, lorsqu'on fait bouillir la chair musculaire avec une lessive de potasse, M. Stenhouse se propose d'en parler plus tard.

Il paraît que ces différentes bases prennent encore naissance quand on détruit les substances azotées par l'acide sulfurique. L'auteur a, en effet, délayé des haricots dans cet acide, en évitant toutefois que la réaction allât jusqu'à produire de l'acide sulfureux. Le liquide fortement acide fut neutralisé par le carbonate de soude, puis soumis à la distillation ; les produits ammoniacaux contenaient des alcaloïdes semblables aux précédents.

La dernière partie du travail de M. Stenhouse est consacrée aux bases organiques qui peuvent se former par érémacausie et par fermentation. La démonstration du premier point n'est pas péremptoire ; elle porte sur le *guano*, que l'auteur considère comme un produit de combustion lente ; il le soumet à la distillation avec un excès de chaux et il obtient un produit fortement ammoniacal, renfermant des bases organiques volatiles.

Nous disons que ce fait ne prouve rien, si ce n'est que les sub-

stances animales azotées peuvent produire des alcaloïdes volatils, quand on les distille avec une base puissante, ce qui est déjà démontré; car le guano renferme des substances azotées produites sous l'influence de la digestion au détriment d'autres substances azotées, et sa formation peut être comparée à une fermentation plutôt qu'à une érémacausie.

Enfin l'auteur examine les bases organiques qui peuvent se former sous l'influence de la fermentation. Il a opéré sur de la viande de cheval qu'il a abandonnée à elle-même pendant un mois; puis il a traité le tout par de l'acide chlorhydrique; les substances qu'il retira de la liqueur chlorhydrique possédaient les caractères des alcaloïdes retirés des autres substances; cependant elles étaient moins abondantes et elles ne renfermaient pas d'aniline, base qui cependant se rencontre abondamment dans les produits de la distillation de la chair musculaire.

Quoique ce travail laisse beaucoup à désirer, il en ressort cependant que l'albumine, la fibrine, la légumine végétales, quoique analogues à l'albumine, la fibrine et la caséine animales, n'ont pas la constitution de ces derniers, car autrement ils fourniraient les mêmes produits de décomposition.

En terminant, M. Stenhouse recommande d'opérer la distillation sèche à une température aussi basse que possible, car il a remarqué que toutes les fois qu'on chauffait brusquement, les produits de la distillation étaient presque exempts d'alcaloïdes et qu'à leur place apparaissait une énorme proportion d'ammoniaque.

281. — Sur une série d'alcalis organiques; par M. A. WURTZ (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXVIII, p. 223; t. XXIX, p. 169 et 186).

L'auteur diffère toujours de publier le travail qui comprendra l'exposition complète de ses recherches sur la formation de plusieurs alcaloïdes nouveaux. Nous attendrons cette publication dont nous désirons ne pas tronquer l'analyse.

282. — Sur les hyperchlorates et hyperiodates à base organique; par M. BOEDECKER.—**Sur quelques hyperchlorates à base organique et leurs formes cristallines;** par M. DAUBER (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXXI, p. 59 et 65).

Hyperchlorate de cinchonine. — Ce sel a été préparé en décomposant le sulfate de cinchonine par son équivalent d'hyperchlorate

de baryte. Abandonnée à elle-même, après une concentration convenable, la dissolution a laissé déposer des prismes de 125°40′ environ qui appartiennent d'après M. Dauber au système diclinoédrique de M. Naumann. M. Boedecker attribue à ce sel la formule

$$ClO^7,C^{19}AzH^{11}O+HO.$$

L'*hyperchlorate de quinine* $ClO^7,C^{19}H^{11}AzO^2+8HO$, a été obtenu comme le précédent; après l'évaporation de la liqueur, le sel s'est déposé en gouttes huileuses, lourdes, qui se prenaient, ensuite, en cristaux, du moment qu'on les mettait en contact avec un cristal.

Ces cristaux se présentent en octaèdres rhomboïdaux droits, dont l'axe principal est modifié par une face terminale; ces octaèdres possèdent un léger dichroïsme, qui est très-prononcé dans leur dissolution alcoolique.

Placé sous une cloche, sur de l'acide sulfurique, ce sel fond à la température ordinaire et se prend en une masse friable douée d'un dichroïsme remarquable.

A 45° cet hyperchlorate entre en fusion; à 110°, il perd 14,3 pour 100 d'eau; à 160° il devient solide et alors il a perdu, en tout, 18,63 pour 100 d'eau. A une température plus élevée il détone violemment.

Cet hyperchlorate se dépose parfois en tables rhomboïdales, très-dichroïques; en cet état il ne renferme que 2 équivalents d'eau.

L'*hyperchlorate de strychnine* cristallise avec 2 atomes d'eau; il s'obtient comme précédemment et constitue de petits prismes rhomboïdaux, brillants, peu solubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'alcool.

L'*hyperchlorate de brucine* préparé comme celui de strychnine, constitue des prismes jaune pâle, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool. A 170° il perd 5,4 pour 100 d'eau.

L'*hyperchlorate de morphine* constitue des aiguilles soyeuses assez solubles dans l'eau et dans l'alcool; il fond à 150° en perdant 8,34 pour 100 d'eau.

Le *sel de codéine* ressemble au précédent, mais il est plus soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de furfurine* a été obtenu comme les précédents, par neutralisation directe. Il forme des prismes allongés, friables, solubles

dans l'eau et dans l'alcool, qui constituent des prismes droits rhomboïdaux de 72°32'.

A 60° ils deviennent opaques; vers 160°, ils fondent et perdent 4,65 pour 100 d'eau.

M. Boedecker n'a pu obtenir les hyperchlorates d'atropine, de solanine, de vératrine, de pélosine, de nicotine, de caféine, de piperin et d'urée, de rhodalline et de thialdine. La nicotine et la thialdine se décomposent aussitôt.

Les *hyperiodates* qui ont été examinés ont été préparés directement. Celui de *strychnine* constitue des prismes rectangulaires, solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant. La dissolution de ce sel brunit à l'air.

Il en est de même de la dissolution de l'hyperchlorate de brucine; les cristaux de ce sel ressemblent aux précédents.

Il a été impossible d'obtenir les hyperiodates de morphine, de quinine, de cinchonine et de furfurine; de même pour les hypermanganates à base organique qui paraissent ne pas pouvoir exister.

Les hyperchlorates et les hyperiodates détonent tous, quand on les chauffe.

283. — Recherches sur la strychnine; par MM. Abel et Nicholson (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 79; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 401. — Traduction complète).

D'après l'analyse qu'ils ont faite de la strychnine et de ses sels, MM. Abel et Nicholson proposent pour cet alcaloïde la formule

$$C^{42}Az^2H^{22}O^4,$$

déjà adoptée par M. Regnault.

La plupart des sels que les auteurs ont examinés sont déjà connus pour leurs propriétés; aussi ces chimistes n'insistent que sur le côté analytique de la question; nous pourrons donc, dans bien des cas, nous borner à donner la formule qu'ils ont déduite de leurs analyses.

Dans ce cas se trouvent tout d'abord

Le chlorhydrate de strychnine.... $ClH,C^{42}Az^2H^{22}O^4+3HO$

Il perd toute son eau à 100°, ou bien dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique.

Le bromhydrate.....................	$BrH,C^{42}Az^2H^{22}O^4$
L'iodhydrate........................	$IH,C^{42}Az^2H^{22}O^4$

Ce dernier est un des plus insolubles de tous les sels de strychnine ; il se décompose rapidement à l'air.

Sulfocyanhydrate de strychnine $C^2Az,SH+C^{42}Az^2H^{22}O^4$. — Ce sel a été examiné par M. Dollfus (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 310). La formule que ce chimiste lui attribue a été maintenue par les auteurs.

Le *sulfate neutre de strychnine* $SO^3,C^{42}Az^2H^{22}O^4,HO$ cristallise en gros prismes quadrangulaires.

Le *sulfate acide* $SO^3,C^{42}Az^2H^{22}O^4,HO+SO^3,HO$ se forme quand on ajoute de l'acide sulfurique affaibli au sel précédent ; il cristallise en longues aiguilles à réaction acide : il retient un peu de sulfate neutre dont il est presque impossible de le séparer.

Nitrate d strychnine $AzO^5,C^{42}Az^2H^{22}O^4,HO$.—En introduisant, peu à peu, de la strychnine pulvérisée dans de l'acide nitrique faible, la base se dissout et laisse déposer des aiguilles incolores. Si l'acide nitrique qu'on emploie était trop concentré, il y aurait décomposition de la strychnine, et à sa place apparaîtrait une base renfermant de l'acide hyponitrique à la place d'une portion de son hydrogène ; les auteurs pensent que c'est le nitrate de cette base qui a fait admettre l'existence d'un sel acide qu'ils n'ont pu obtenir.

Chrômate de strychnine $CrO^3,C^{42}Az^2H^{22}O^4,HO$.—Ce sel constitue un précipité jaune brun quand on verse une disolution de chrômate de potasse dans du chlorhydrate de strychnine : ce précipité se dissout dans l'eau bouillante et la dissolution abandonne ensuite des aiguilles, jaune orangé, solubles dans l'eau et dans l'alcool; elles sont sans action sur les couleurs végétales et se dessèchent complétement à 100°.

Oxalate neutre de strychnine....	$C^2O^3,C^{42}Az^2H^{22}O^4,HO$
Oxalate acide de strychnine.....	$2(C^2O^3),C^{42}Az^2H^{22}O^4+2HO$
Bitartrate de strychnine.........	$C^8H^4O^{10},C^{42}Az^2H^{22}O^4+2HO$
Tartrate neutre »	$C^8H^4O^{10},2(C^{42}Az^2H^{22}O^4)+2HO$

Les auteurs ont voulu préparer un tartrate double de strychnine et de potasse, mais les deux sels ont cristallisé séparément.

Chlorure double de platine et de strychnine $Cl^2Pt,ClH,C^{42}Az^2H^{22}O^4$. — Ce chlorure est soluble dans l'acide nitrique concentré ; à cette

occasion, il se forme un nouveau sel de platine que les auteurs décriront plus tard.

Chlorure double d'or et de strychnine $Cl^3Au^2,ClH,C^{42}Az^2H^{22}O^4$. — En versant du chlorure d'or dans une dissolution de chlorhydrate de strychnine, il se forme un précipité volumineux du chlorure double en question. On le purifie en le lavant rapidement à l'eau froide et le faisant cristalliser dans l'alcool. Ces cristaux supportent une température de 100° sans se décomposer.

Le *chlorure double de palladium et de strychnine* $ClPd,ClH,C^{42}Az^2H^{22}O^4$, se prépare comme le précédent. Soluble dans l'eau et dans l'alcool, il cristallise en aiguilles brunes : on peut le faire sécher à 100°.

Chlorure double de mercure et de strychnine $2ClHg,C^{42}Az^2H^{22}O^4$. — En versant un excès de bichlorure de mercure dans une dissolution alcoolique de strychnine, il se forme un précipité blanc, cristallin, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Quand on fait dissoudre cette combinaison dans de l'acide sulfurique, on obtient une matière cristalline que les auteurs représentent par

$$2ClHg+SO^3,C^{42}Az^2H^{22}O^4+HO.$$

Avec l'acide chlorhydrique on obtient un composé analogue, en se servant de lui pour faire dissoudre la combinaison $2ClHg+C^{42}Az^2H^{22}O^4$. Cette combinaison se formule, par conséquent, de la manière suivante :

$$2ClHg+ClH,C^{42}Az^2H^{22}O^4.$$

Peu soluble dans l'eau, elle se dissout facilement dans l'alcool bouillant et s'en sépare en cristaux, par le refroidissement.

L'ammoniaque précipite les dissolutions de ces deux derniers composés; le précipité n'est autre chose que de la strychnine pure.

Le *cyanure double de mercure et de strychnine* $C^2AzHg+C^{42}Az^2H^{22}O^4$ s'obtient comme le chlorure de mercure et de strychnine. Il est plus soluble que ce dernier dans l'eau et dans l'alcool, et il cristallise en prismes. Il est insoluble dans l'éther.

En versant une dissolution de chlorhydrate de strychnine dans une dissolution de cyanure de mercure, Brandes avait obtenu une combinaison qu'il représenta par

$$4C^2AzHg+C^{44}Az^2H^{24}O^4.$$

MM. Abel et Nicholson ont répété les expériences de Brandes et analysé la combinaison formée ; ils la représentent par

$$C^2AzHg,ClH,C^{42}Az^2H^{22}O^4.$$

Du reste il est possible que la strychnine se combine en diverses proportions avec le cyanure de mercure.

Les auteurs promettent un mémoire sur les combinaisons de la strychnine avec les diverses variétés d'acide phosphorique et un autre sur les produits de décomposition de la strychnine.

284. Sur l'action que l'acide nitrique exerce sur la brucine; par M. Rosengarten (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 111). — **Sur un produit d'oxydation de la brucine;** par M. Baumert (*ibid.*, t. LXX, p. 337).

M. Rosengarten confirme le fait de la production de l'éther nitreux quand on traite, à froid, la brucine par l'acide nitrique, production contestée par M. Liebig (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 593). Il verse de l'acide nitrique de 1,4 de densité sur de la brucine fondue et refroidie. Il se développa, en abondance, un gaz, qu'on fit passer d'abord à travers un tube à potasse long de deux pieds, puis à travers un autre de même longueur et contenant du chlorure de calcium. Ce gaz brûlait avec une flamme verte; il colorait les sels ferreux en noir et il était soluble dans l'acide sulfurique concentré. En versant quelques gouttes d'eau dans cet acide, il se dégagea des vapeurs rouges possédant l'odeur de l'acide nitreux.

M. Rosengarten ajoute qu'il n'a pu parvenir à préparer ce gaz pur; les nombres qu'il a obtenus par l'analyse ne s'accordaient pas avec une formule rationnelle.

Le résidu du traitement, dans lequel M. Laurent a trouvé une base organique, la *cacothéline* (*Annuaire de chimie*, 1847, p. 543), a été également examiné par l'auteur. Il traite ce résidu par de l'eau fortement aiguisée d'acide nitrique, et il obtient ainsi des lamelles jaunes auxquelles il attribue la formule

$$C^{42}H^{22}Az^4O^{20}.$$

Les dissolutions de cette substance sont précipitées en flocons en présence du nitrate d'argent ammoniacal, des sels de mercure ou de plomb. Le sel d'argent détone par la chaleur.

En traitant la brucine par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, M. Rosengarten obtint un liquide aqueux qui réduisait rapidement le nitrate d'argent. M. Baumert, qui a continué cette partie des recherches, a opéré sur de la brucine qu'il a, préalablement, fait bouillir, pendant une demi-heure dans l'eau. Les proportions de mélange oxydant qu'il a employées sont les suivantes :

Brucine cristallisée.............	1 partie	
Acide sulfurique hydraté........	4 »	[1]
Eau..........................	10 »	

On chauffe avec précaution pour éviter une réaction trop énergique, et on refroidit fortement les produits qui se dégagent. On continue la distillation tant qu'il se dégage des vapeurs inflammables; ces vapeurs sont acides par suite de l'acide formique qu'elles contiennent.

M. Baumert n'a pu déshydrater complétement les produits de cette distillation; le chlorure de calcium n'en sépare rien de leur leur dissolution aqueuse, et la chaux paraît l'altérer quand on chauffe. L'auteur conseille de rectifier d'abord sur de la craie et d'agiter ensuite le liquide avec du carbonate de potasse, on obtient alors deux couches, dont la supérieure contient le nouveau corps ainsi qu'un peu de carbonate de potasse; on ajoute de l'alun calciné, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz, et on rectifie sur du chlorure de calcium. En cet état, il constitue un liquide limpide d'une odeur aromatique brûlant avec une flamme bleue.

M. Baumert a fait avec ce liquide quatre analyses qui ne lui ont pas donné de résultats précis. Cependant, il croit, que ce corps appartient à la classe des alcools et il est disposé à le considérer pour de l'esprit de bois.

Ce même corps se produit aussi quand on traite la brucine par l'oxyde de mercure, le peroxyde de plomb ou le chromate de potasse et l'acide sulfurique.

285. — Sur la composition et les métamorphoses de la coniine; par M. Blyth (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXX, p. 73).

La coniine a été découverte par Giesecke et étudiée successivement par Brandes, Geiger et plus récemment par M. Ortigosa qui lui assigna la formule $C^{16}AzH^{16}$.

M. Blyth est arrivé à un résultat différent; il s'est d'ailleurs assuré que la coniine brute renferme une certaine quantité d'une huile qui en rend le point d'ébullition très-inconstant.

Le produit qui passe entre 170° et 175° est le plus riche en coniine, mais comme cette substance s'altère par la chaleur, M. Blyth n'a pu en déterminer le point d'ébullition que d'une manière approximative; il le place entre 168° et 171°; d'après Geiger, il serait à 150°; d'après Cristison, 188°; 212° d'après M. Ortigosa.

Récemment distillée, la coniine constitue une huile incolore d'une densité de 0,878. Elle se volatilise à toutes les températures et sa vapeur irrite les yeux. Son odeur est très-désagréable et adhère fortement aux doigts. A la température ordinaire, elle dissout un peu d'eau , et se trouble quand on chauffe. Elle produit des fumées épaisses avec la vapeur des acides nitrique, chlorhydrique et acétique. Elle se dissout très-bien dans l'alcool, l'éther, l'acétone et les huiles; mais le sulfure de carbone n'a que peu d'action sur elle. A l'état anhydre, cette base n'agit pas sur le curcuma, mais l'addition d'une goutte d'eau détermine immédiatement une très-forte réaction alcaline, du reste peu durable.

La coniine coagule rapidement l'albumine; elle dissout aisément le soufre et constitue un liquide orangé qui laisse déposer des cristaux de soufre quand on fait évaporer. Elle précipite les sels de cuivre, de plomb, de zinc, de manganèse, de sesquioxyde de fer et d'alumine; avec le nitrate d'argent, elle forme un précipité soluble dans un excès de coniine; le chlorure d'argent s'y dissout comme dans l'ammoniaque.

D'après ses analyses, M. Blyth attribue à la coniine la formule

$$C^{17}AzH^{17},$$

qu'il cherche à justifier à l'aide de quelques produits de décomposition.

Le chlore attaque énergiquement la coniine et on est obligé de refroidir le verre; cependant il faut une réaction asssez prolongée pour arriver à une transformation complète.

Le produit est un composé cristallin très-volatil, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il surnage l'eau et il tournoie avant de s'y dissoudre.

La matière qui se forme sous l'influence du brôme varie suivant

qu'on fait usage de la coniine distillée au-dessous de 168°, ou de celle qui s'est volatilisée entre 98° et 132°; dans le premier cas, on obtient une masse gommeuse; dans le second cas, il se produit un liquide rouge.

Le composé bromuré fut dissous dans l'eau, décoloré par le charbon animal et évaporé dans le vide. Il se déposa des cristaux très-solubles dans l'eau et l'alcool, un peu moins solubles dans l'éther. Ces cristaux sont inaltérables à l'air et ils fondent un peu au-dessus de 100°.

M. Blyth représente leur composition par la formule

$$C^{17}AzH^{17}Br.$$

Quand on verse une dissolution alcoolique d'iode dans une dissolution alcoolique de coniine, il se produit un précipité brun foncé qui se dissout ensuite en donnant un liquide incolore; les cristaux que le liquide dépose, quand on l'évapore dans le vide, ressemblent aux précédents; comme eux, ils se dissolvent dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les *sels de coniine* se décomposent, pour la plupart, quand on les évapore; quelques-uns d'entre eux cristallisent, mais ils sont très-déliquescents.

Le *chlorhydrate de coniine* est tellement déliquescent qu'il faut, préalablement, l'évaporer presque à siccité pour l'obtenir cristallisé. Il constitue de longues aiguilles blanches groupées en étoiles, et très-déliquescentes.

Chlorure double de platine et de coniine $Cl^2Pt+ClH,C^{17}AzH^{17}$.— Ce sel ne se dépose qu'après avoir convenablement évaporé dans le vide la dissolution alcoolique qui le contient. Les cristaux constituent des prismes à 4 pans; ils sont peu solubles dans l'éther froid, l'alcool et l'eau; mais ils se dissolvent abondamment dans l'alcool bouillant. Il ne se décompose pas à 100°.

Chlorure de mercure et de coniine $4(ClHg)+C^{17}AzH^{17}$. Quand on mélange une solution de coniine avec une solution de bichlorure de mercure, il se forme un précipité insoluble dans l'eau et l'éther, peu soluble dans l'alcool. Il perd de la coniine même à la température ordinaire.

Les opinions des médecins sur les propriétés physiologiques de l'extrait de ciguë varient singulièrement; dans certains cas, on a

administré jusqu'à 30 grammes de cette substance sans observer une action bien déterminée, quand dans d'autres cas, peu de grammes de cet extrait ont suffi pour produire les effets d'un poison violent.

M. Christison attribue ce fait d'un côté à la décomposition de la coniine pendant qu'on évapore l'extrait, et à l'action de l'oxygène; et, en effet, la coniine bien pure se résinifie peu à peu à l'air et constitue une masse noire qui possède l'odeur de l'acide butyrique; cette masse paraît être un produit intermédiaire entre la coniine et cet acide, qui se rencontre en effet parmi les produits d'oxydation de l'alcaloïde.

Cette résine contient de l'azote; elle brûle avec une flamme fuligineuse; elle est soluble dans l'acide chlorhydrique, mais un alcali quelconque la précipite de nouveau. Sa dissolution alcoolique est précipitée par les bichlorures de mercure et de platine.

Quand on fait bouillir le bichlorure double de platine et de coniine avec une dissolution de bichlorure de platine, il se dégage d'abord de l'acide carbonique, puis de l'acide butyrique, et il se dépose du platine métallique; en même temps, le liquide se recouvre d'une petite quantité d'un corps huileux.

Au bout de quatre semaines, la décomposition était terminée; le résidu se composait de chlorure double de platine et d'ammonium, de prismes pourpres à 4 pans, constituant le chloroplatinate, décrit plus haut, d'aiguilles blanches soyeuses possédant des propriétés acides, et enfin du protochlorure de platine et de coniine, le sel double de M. Magnus.

M. Blyth interprète la formation de l'acide butyrique aux dépens de la coniine par la réaction suivante :

$$C^{17}AzH^{17}+8O=2(C^{8}H^{7}O^{3})+AzH^{3}+CO^{2}$$

et il rapproche cette décomposition de celle que M. Zeise a observée en distillant le tabac avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique.

Au reste, la coniine fournit encore de l'acide butyrique quand on fait évaporer dans le vide sa combinaison brômée avec un excès de brôme; en chauffant modérément le sulfate de coniine, ou en distillant la coniine avec l'acide nitrique ou l'acide chromique.

Sous l'influence d'une forte pression, le chlorure double de platine et de coniine se décompose et fournit une combinaison blanche, cristalline, que M. Blyth fera connaître plus tard.

286. — Sur la caféine; par M. Rochleder (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXIX, p. 120; t. LXXI, p. 1 et t. LXXIII, p. 56).—**Sur le cholestérophane;** par le même (*Id.,* t. LXXIII, p. 123).

L'acide nitrique attaque la caféine et produit avec elle un composé que M. Stenhouse a improprement appelé *nitrothéine* (*Annuaire de Chimie,* 1845, p. 436). De plus, ce chimiste annonce que dans certaines circonstances la caféine peut produire avec l'acide nitrique une substance à laquelle l'ammoniaque communique la couleur de la murexide.

M. Rochleder confirme ces résultats; il s'est assuré que la substance qui possède ces propriétés peut encore se produire quand on traite la caféine par le chlore, l'eau régale, ou par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, etc.

Le procédé auquel il s'arrête est le suivant :

On fait passer rapidement un courant de chlore dans de la caféine cristallisée et humectée; il se produit beaucoup de chaleur tant que la réaction a lieu, et pour s'assurer qu'elle est terminée, il suffit de faire refroidir le mélange et de le traiter ensuite par une nouvelle quantité de chlore; si dans ce cas on n'observe plus d'élévation de température, on peut considérer l'opération comme terminée.

Outre le chlore libre et l'acide chlorhydrique, le produit de la réaction renferme le chlorhydrate d'une base organique, un acide faible et enfin un produit volatil dont l'étude est encore à faire. C'est ce corps volatil qui se dégage en société du chlore et de l'acide chlorhydrique; quand on chauffe, il est reconnaissable à sa mauvaise odeur et à l'action irritante qu'il exerce sur les yeux et sur le cerveau.

Quand on a évaporé le liquide au tiers, on observe la formation de cristaux qui augmentent peu à peu. Lavés avec de l'eau froide qui ne les dissout pas et purifiés à l'aide d'une ébullition dans l'alcool absolu, ces cristaux peuvent être considérés comme purs. Au reste, on peut encore les amener en cet état en les faisant cristalliser dans l'eau, qui les dissout quand elle est bouillante.

Ces cristaux sont limpides, incolores, rougissant faiblement le tournesol, et forment avec la potasse, la soude et la baryte, des combinaisons violettes; ces combinaisons sont des sels dont l'acide a été nommé par M. Rochleder *acide amalique* (ἀμαλίς, faible).

Au contact des vapeurs ammoniacales, cet acide rougit et se dissout dans l'eau en lui donnant la couleur de la murexide ; cependant cette dissolution ne renferme pas cette substance, et au contact de la potasse elle se décolore sans bleuir.

Cette substance colorante a été isolée par M. Rochleder qui la fera connaître sous peu.

L'acide amalique $C^{12}Az^{2}H^{6}O^{17}+HO$, possède quelques propriétés de l'alloxantine ; ainsi il réduit les sels d'argent. Chauffé avec de l'acide nitrique, il se transforme dans une substance cristalline en dégageant des vapeurs rutilantes.

Nous avons déjà dit que dans le produit de la réaction, l'acide amalique se trouve en présence d'un alcaloïde uni à l'acide chlorhydrique. Pour isoler ce chlorhydrate, on évapore la dissolution jusqu'au quart, et on laisse cristalliser. La masse cristalline qui se forme est séparée du liquide visqueux qui la baigne en la jetant sur une toile et en exprimant fortement. On purifie ensuite les cristaux par des cristallisations dans l'eau ou dans l'alcool.

Ainsi obtenu, ce sel se présente sous la forme d'une masse composée de grandes lames douées d'un toucher gras. Ce sel est du chlorhydrate de méthylammine, recemment découvert par M. Wurtz; ainsi qu'il résulte de l'analyse du sel de platine et de la comparaison des propriétés de cette base avec celle de M. Wurtz.

Si l'on prolonge l'action du chlore sur la caféine, il se forme un autre corps, et ceci aux dépens de l'acide amalique ; ce corps est la soi-disant nitrothéine de M. Stenhouse ; il ressemble beaucoup à la cholestérine ; aussi M. Rochleder propose le nom de *cholestérophane ;* il lui attribue la formule :

$$C^{10}Az^{2}H^{6}O^{6}.$$

Quand on le fait bouillir avec de la potasse, on observe une odeur ammoniacale ; il se forme du carbonate et de l'oxalate de potasse. M. Rochleder se réserve de décider si l'odeur ammoniacale, qui se produit dans cette circonstance, est due à de l'ammoniaque ou à l'une des bases observées par M. Wurtz.

M. Rochleder a fait avec la caféine une expérience qui permet de soupçonner que le corps volatil et provoquant le larmoiement, qui se produit sous l'influence du chlore, est un chlorure de cyanogène. En effet, quand on chauffe la caféine avec une lessive de potasse concentrée, il se produit du cyanure de potassium.

L'acide amalique se forme également quand on traite la théobromine par le chlore.

Nous passons sur les théories et les hypothèses que M. Rochleder fait à plaisir pour coordonner tous ces résultats; il est parfois dangereux de se livrer trop exclusivement à ces spéculations ; les mémoires que nous avons sous les yeux en sont la preuve.

287. — Sur la composition de la leucine; par M. Strecker (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXXII, p. 89).

La leucine a été analysée pour la première fois par M. Mulder qui lui assigna la formule $C^{12}AzH^{12}O^4$; plus tard MM. Laurent et Gerhardt lui assignèrent la formule $C^{12}AzH^{13}O^4$ (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 426). M. Cahours est arrivé à la même formule.

M. Mulder ayant contesté les résultats analytiques de ces chimistes et ayant maintenu son ancienne formule qu'il a vérifiée par de nouvelles analyses, M. Strecker a repris l'analyse de cette substance.

La leucine sur laquelle il a opéré fut préparée par le procédé de Bopp, et purifiée au moyen de plusieurs traitements par le charbon animal.

L'équivalent de la leucine a été déterminé à l'aide d'une combinaison que cette substance forme avec l'oxyde de plomb et qui s'obtient aisément à l'état pur. Cette combinaison est cristalline et prend naissance quand on mêle de l'acétate de plomb avec une dissolution bouillante de leucine, et qu'on ajoute goutte à goutte un peu d'ammoniaque.

D'après les analyses que M. Strecker a faites de cette combinaison ainsi que de la leucine pure, il résulte que la formule de cette dernière est en effet :

$$C^{12}AzH^{13}O^4.$$

La perte d'hydrogène que suppose la formule de M. Mulder paraît provenir, selon M. Strecker, d'une substance étrangère qui adhère énergiquement à la leucine ; cependant on peut éliminer cette substance par un traitement réitéré au moyen de l'alcool chaud.

288. — Sur la nitromésidine, nouvelle base organique; par M. Maule (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXXI, p. 137).

La *nitromésidine* a été obtenue en suivant le procédé que l'on doit à M. Zinin. Quand on soumet une dissolution alcoolique de

dinitromésidine (voy. p. 322) à un courant d'hydrogène sulfuré, la liqueur prend une teinte foncée et laisse déposer du soufre ; ce dépôt augmente quand on ajoute de l'acide chlorhydrique; après la filtration, on obtient un liquide limpide qui se laisse précipiter par la potasse ou par l'ammoniaque ; ce précipité est formé de nitromésidine impure.

On purifie cette base par des dissolutions dans l'acide chlorhydrique et par des précipitations par la potasse ; de cette manière, on élimine, peu à peu, le soufre adhérent, et à mesure qu'elle se purifie, la base prend une couleur jaune très-brillante. Une ou deux cristallisations dans l'alcool suffisent dès lors pour achever sa purification.

La nitromésidine est composée d'après la formule $C^{18}Az^{2}H^{12}O^{4}$; elle cristallise en longues aiguilles jaunes. Ces cristaux se liquéfient vers 100° ; en se refroidissant le liquide se prend en une masse rayonnée, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther ; la base ne se dissout que faiblement dans l'eau à laquelle elle communique une couleur jaune pâle; ses dissolutions sont neutres et possèdent une saveur amère. A 100° elle se volatilise sans décomposition, et sa vapeur brûle avec une flamme bleue.

La nitromésidine est une base faible, et ses sels, qui cristallisent facilement, ne se conservent pas longtemps. A l'exception du phosphate et du chlorure double de platine, ils se décomposent au contact de l'eau. Ils se dissolvent dans l'alcool et communiquent une réaction acide à la dissolution.

Chlorhydrate de nitromésidine $ClH, C^{18}Az^{2}H^{12}O^{4}$. — Quand on abandonne à elle-même une dissolution concentrée de nitromésidine dans l'acide chlorhydrique, on obtient des aiguilles incolores qui constituent le sel dont nous donnons la formule. En versant du bichlorure de platine dans une dissolution saturée de ce sel, il se précipite une combinaison double $Cl^{2}Pt+ClH,C^{18}Az^{2}H^{12}O^{4}$.

Le *sulfate* et le *nitrate de nitromésidine* se préparent comme le chlorhydrate. Le sulfate se précipite en cristaux soyeux quand on refroidit sa dissolution.

Phosphate tribasique $PhO^{5}, 3(C^{18}Az^{2}H^{12}O^{4}, 3HO)$ dont la préparation est encore la même que celle des précédents, cristallise en lamelles jaune orangé.

Le brôme exerce une action énergique sur la nitromésidine ; il se forme une huile foncée qui sert par cela même à différencier la ni-

tromésidine d'avec le nitrocumidine, son isomère, qui fournit dans ces circonstances un corps cristallisé.

Avec le chlore, la nitromésidine en dissolution alcoolique fournit une masse d'un rouge incarnat, soluble dans l'éther bouillant, et qui se sépare par le refroidissement.

La trinitromésidine résiste plus énergiquement à l'action des corps réducteurs. Cependant en faisant agir pendant plusieurs semaines de l'hydrogène sulfuré sur une quantité notable de cette substance, M. Maule a pu obtenir une petite quantité de base organique qui, si elle renferme également 3 équivalents d'azote, constituera le premier exemple d'une substance trinitrée réduite par l'hydrogène sulfuré.

289. — Nouveau procédé pour déterminer la proportion de sulfate de cinchonine mêlée au sulfate de quinine; par M. O. Henry (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* 3e série, t. XVI, p. 327).

Le prix élevé du sulfate de quinine donne une importance particulière à sa sophistication; M. Henry rappelle d'abord les moyens employés pour reconnaître la plupart des fraudes.

1° Dans l'alcool chaud à 20°, on sépare d'avec le sulfate de quinine : la cinchonine pure, la gomme, la fécule, la farine, les sulfates de chaux, de soude ou de magnésie effleurées, le phosphate de soude et la magnésie calcinée.

2° L'alcool froid à 35° sépare le sucre en grande partie; l'eau évaporée se caramélise par la chaleur.

3° En ajoutant quantité suffisante d'eau de baryte au sulfate de quinine, on obtient dans la liqueur la mannite.

4° L'eau acidulée laisse intacts les acides gras ou les résines cristallisables.

5° L'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique suffit pour déceler la salicine et la phlorizine; le mélange à $\frac{1}{100}$ prend une teinte rouge coquelicot.

6° L'eau de cristallisation en trop grande proportion sera indiquée par une dessiccation ménagée et comparative; elle ne doit pas excéder 10 à 12 pour 100. Celui que M. Henry prépare contient 8 pour 100; mais le plus souvent dans le commerce la proportion d'eau s'élève jusqu'à 15 pour 100 et même au delà, ce qui fait une énorme différence.

L'auteur expose ensuite le procédé qui lui appartient et qui est

propre à déceler et à doser la cinchonine ; il est fondé sur la solubilité plus grande de l'acétate de cinchonine dans l'eau.

On prend 10 grammes du sulfate suspect, pris sur un ensemble mêlé exactement; on y ajoute 4 grammes d'acétate de baryte ; on triture très-exactement dans un mortier de porcelaine avec 60 grammes d'eau pure additionnée de quelques gouttes d'acide acétique. Le mélange ne tarde pas, après quelques instants, à se prendre en une masse épaisse, soyeuse et aiguillée qui occupe un volume considérable ; on enlève soigneusement cette masse avec un couteau d'ivoire ; on la recueille sur une toile fine ou sur une flanelle légère, et on exprime rapidement. La liqueur trouble qui est le résultat de l'expression est filtrée au papier dans un matras. On l'étend du double de son volume d'alcool à 35° après avoir mis un léger excès d'acide sulfurique et filtré de nouveau.

On ajoute ensuite un excès d'ammoniaque caustique, puis on fait bouillir un moment. L'ébullition détermine bientôt la formation de flocons qui, vus à une lumière vive, sont cristallisés et brillants. Ces flocons, quand ils sont abondants, se précipitent promptement et produisent un dépôt cristallin aiguillé formé de cinchonine pure. On laisse refroidir en partie la liqueur, on recueille sans perte ces cristaux ou ce dépôt grenu sur un filtre dont on a pris le poids, et après avoir fait sécher rapidement à une chaleur convenable, on pèse la quantité de précipité qui représente, à un septième ou à un huitième près en moins, celui du sulfate de cinchonine existant dans la quinine. La liqueur alcoolique recueillie à part donne, après évaporation, l'acétate de quinine. On obtient ainsi en vingt minutes, et sans perte, l'essai du sulfate suspect.

Il est difficile dans la préparation du sulfate de quinine de se débarrasser de 1 à 2 pour 100 de sulfate de cinchonine; mais une dose plus forte indique une addition faite avec intention.

M. Liebig a indiqué, dans le temps, un procédé que M. Henry modifie de la manière suivante :

4 grammes de sulfate de quinine sont introduits dans un ballon de verre après avoir été triturés avec un léger excès de soude caustique ou d'ammoniaque. La décomposition du sel organique opérée, on verse peu à peu de l'éther sulfurique que l'on fait bouillir ; on filtre à chaud le liquide clair; le résidu insoluble est repris par l'eau distillée dans le but de dissoudre le sulfate de soude, ou celui d'ammoniaque qui s'est formé pendant l'opération, et ce

qui reste insoluble est la cinchonine; on la traite à chaud par l'alcool rectifié qui, après son évaporation, fournit cette base cristalline avec les caractères connus.

290. — Sur la chinidine; par M. Winckler (*Archiv der Pharmacie*, t. CVIII, p. 47).

M. Winckler a examiné le sulfate et le phosphate de la base qu'il a extraite du *quinquina huamalia* (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 415). Ces deux sels se comportent en tout comme les sels correspondants de la quinine, avec cette différence toutefois qu'ils renferment de l'eau. Aussi, si on les dessèche, ils fournissent à l'analyse des résultats qui ne diffèrent en rien de ceux que donnent le sulfate et le phosphate de quinine.

Ces résultats confirment ce que nous avons dit dans le précédent annuaire, en soupçonnant que la différence de ces sels ne réside que dans un état d'hydratation différente.

291. — Préparation du sulfate de phyllirine; par M. Jachette (*Archiv der Pharmacie*, t. CVII, p. 64).

On attribue à ce sulfate des propriétés fébrifuges qui le font parfois rechercher en médecine; on le prépare de la manière suivante :

6 kilogrammes d'herbe de *Phylliria latifolia* sont mis à bouillir pendant 2 heures avec 30 kilogrammes d'eau distillée et 250 grammes d'acide sulfurique. On filtre ensuite, on fait évaporer un peu et on neutralise par du lait de chaux ; il se forme un précipité qu'on fait sécher, puis digérer avec de l'alcool à 36° B qui dissout la phyllirine.

Après avoir chassé l'alcool, on neutralise le résidu par l'acide sulfurique, on purifie par le charbon animal et on fait cristalliser. Le sulfate de phyllirine se présente alors en fibres semblables à l'asbeste.

292. — Recherches chimiques sur la famille des ménispermées; par M. Boedecker (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 37).

La racine de colombo (*cocculus palmatus*) renferme un acide organique, l'acide *colombique* et deux autres substances, la colombine et la berbéridine, dont il a déjà été question dans l'*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 425.

Pour extraire la colombine, on procède ainsi qu'il suit : Après

avoir épuisé la racine de colombo par l'alcool, on éloigne ce dernier par la distillation et on évapore à siccité au bain-marie. Ensuite, on traite par l'eau et on ajoute au liquide un volume d'éther; on secoue fréquemment, on enlève à l'aide d'une pipette et on continue le traitement par l'éther, tant que ce dernier dissout quelque chose. L'éther enlève la colombine et une huile grasse ; on soumet à la distillation pour éliminer l'éther ; le résidu retient la graisse et ne tarde pas à laisser déposer la majeure partie de la colombine. On recueille cette dernière, on la lave avec un peu d'éther et on la comprime fortement entre des doubles de papier à filtrer.

On pourrait en achever la purification en la traitant par le charbon animal, mais ce procédé entraînant à des pertes considérables, M. Boedecker conseille de reprendre la substance par l'éther exempt d'eau et d'alcool, en évaporant au quart, la colombine se sépare en beaux cristaux incolores. Le plus difficile, c'est de la débarrasser des dernières portions de matière grasse, dont on constate aisément la présence en faisant bouillir la colombine dans de l'acide acétique bouillant; pour peu qu'il y ait de la graisse, on observe des gouttelettes huileuses en suspension dans le liquide.

La colombine cristallise en prismes rhomboïdaux. Comme elle ne forme pas de combinaisons avec les acides, l'auteur n'a pu en déterminer l'équivalent : sa composition s'accorde avec la formule

$$C^{42}H^{22}O^{14}.$$

Le chlore, l'acide chlorhydrique, la potasse concentrée, donnent, avec la colombine, des produits complexes dont l'étude est à faire.

Berbérine.—Quand on épuise par l'eau de chaux bouillante l'extrait alcoolique de colombo, on obtient une dissolution brune, qui laisse déposer une substance amorphe mêlée de quelques particules cristallines, en neutralisant par l'acide chlorhydrique. Si après avoir filtré, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, il se sépare, au bout de deux jours, une matière cristalline soluble dans l'eau pure.

Pour éviter les pertes, M. Boedecker a repris ce dépôt cristallin par l'alcool et il a précipité la dissolution par l'éther ; il obtint alors une belle poudre jaune, formée d'aiguilles microscopiques. La composition de ces substances et ses propriétés s'accordent en tout avec ce que M. Fleitmann nous a fait connaître sur le chlorhydrate

de berbérine (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 540, où par erreur l'on a imprimé *bébéerine*) ; il en représente la formule par

$$ClH,C^{42}H^{18}AzO^{9}HO.$$

Aux faits déjà connus, M. Boedecker ajoute que la berbérine fournit de la quinoléine quand on la distille avec un mélange de lait de chaux et d'oxyde de plomb.

Acide colombique. — Cet acide est contenu dans le précipité dont nous avons parlé et qui se forme quand on neutralise par l'acide chlorhydrique le produit du traitement par l'eau de chaux de l'extrait alcoolique de la racine de colombo. On obtient le même précipité quand on traite cet extrait alcoolique par un acide. Cet extrait, préalablement épuisé par l'éther, fut dissous dans une lessive de potasse, et la dissolution fut saturée d'acide carbonique ; il se produisit des flocons bruns qui furent éliminés par la filtration. En ajoutant ensuite de l'acide chlorhydrique, on obtint un précipité blanc, amer et d'une acidité prononcée. Ce précipité est de l'acide colombique $C^{42}H^{22}O^{12}+HO$.

Peu soluble dans l'éther, il est presque insoluble dans l'eau et assez soluble dans l'acide acétique et dans l'alcool. Les acides nitrique et sulfurique paraissent sans action. L'acétate de plomb précipite abondamment ces dissolutions.

M. Boedecker croit que les racines de colombo contiennent l'acide colombique en combinaison avec la berbérine.

Pélosine. — Le *cysampelas pareira* fournit une racine connue en médecine sous le nom de *radix pareiræ bravæ*. M. Wiggers en a extrait une base organique qu'il appela d'abord *cissampéline* et plus tard *pélosine*.

Se rapportant aux propriétés indiquées par M. Wiggers, l'auteur s'est borné à déterminer la composition de la pélosine : cette composition il la représente par la formule :

$$C^{36}AzH^{21}O^{6}.$$

La pélosine s'unit facilement avec l'eau et constitue un hydrate $HO,C^{36}AzH^{21}O^{6}$.

Cette base s'altérant facilement à l'air, il n'est pas bon de préparer son chlorhydrate en la faisant dissoudre dans l'acide chlorhydrique. M. Boedecker préfère le procédé suivant : On

dessèche la pélosine à 120° et on la fait dissoudre dans de l'éther exempt d'eau et d'alcool, puis on fait arriver dans la dissolution un courant d'acide chlorhydrique sec jusquà ce que la liqueur possède une réaction acide ; il se forme un précipité blanc, floconneux, qu'on lave rapidement avec de l'éther pur jusqu'à ce que l'éther de lavage ne rougisse plus le tournesol ; dès ce moment, on introduit le précipité sous une cloche sur de l'acide sulfurique ; on obtient ainsi une poudre blanche, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle absorbe rapidement l'humidité atmosphérique et contracte un aspect résineux.

L'auteur exprime la composition de ce sel par la formule

$$ClH,C^{36}AzH^{21}O^{6}.$$

Le sel qui a attiré de l'eau en retient toujours une certaine quantité qui ne se dégage pas à 100° C. Cette quantité d'eau correspond à 2 équivalents.

Quand on verse du bichlorure de platine dans une dissolution de chlorhydrate, il se précipite une poudre qu'on lave d'abord avec de l'alcool, puis avec de l'eau.

Chauffée elle répand une odeur désagréable qui rappelle le leucol et l'acide carbolique.

Cette poudre est le sel double

$$Cl^{2}Pt+ClH,C^{36}AzH^{21}O^{6}.$$

Chromate de pélosine $CrO^{3},C^{36}AzH^{21}O^{6}+2HO$. — Le bichromate de potasse précipite les dissolutions de chlorhydrate de pélosine ; le précipité est d'un beau jaune, mais sa couleur devient brune par les lavages. A une température peu supérieure à 100° C., il se décompose vivement et il se développe du leucol et de l'acide carbolique.

Il est plus que probable que la pélosine est identique avec la bébéerine que MM. Maclagan et Tilley ont isolée d'une plante de la famille des laurinées, la *nectandra rhodici* (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 594).

Pellutéine. — L'hydrate de pélosine se colore peu à peu à la lumière et à l'air humide en perdant de l'ammoniaque. A partir de ce moment, la substance est devenue insoluble dans l'éther, mais l'alcool en sépare une matière qu'il abandonne ensuite en masse

brune, floconneuse, qui se comporte envers les réactifs comme la pélosine.

L'auteur appelle cette base pellutéine (de pélosine et luteum), et il la représente par la formule

$$C^{42}AzH^{21}O^{7}.$$

Il en a déterminé l'équivalent à l'aide du chlorhydrate de platine et de pellutéine qu'il a préparé de la même manière que celui de pélosine.

293. — Sur le piperin; par M. Wertheim (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXX, p. 58).—**Sur la forme cristalline du piperin;** par M. J. Nicklès (*Communiqué*).

Dans une notice préliminaire dont nous avons parlé dans l'*Annuaire de Chimie*, 1846, page 581, on a déjà annoncé quelques résultats généraux obtenus avec le piperin. Cette notice avait été publiée en commun par MM. Redtenbacher, Rochleder et Wertheim.

Le travail dont nous allons rendre compte a été fait, en grande partie, par M. Wertheim, avec la collaboration de M. Rochleder, mais le premier assume pour lui seul la responsabilité des résultats analytiques.

Chlorure double de platine et de piperin $Cl^2Pt+ClH,C^{70}Az^2H^{37}O^{10}$. —On l'obtient en beaux cristaux obliques, en mélangeant une dissolution alcoolique et concentrée de piperin avec une dissolution alcoolique et concentrée de bichlorure de platine, ajoutant un excès d'acide chlorhydrique concentré et abandonnant le mélange pendant plusieurs jours. Les cristaux, très-volumineux, sont placés sur un entonnoir et lavés avec de l'alcool concentré.

Ce sel est très-peu soluble dans l'eau et il paraît se décomposer quand il est en présence d'un grande quantité de ce liquide. Il possède une saveur très-caustique. Il se dissout facilement dans l'alcool et mieux encore dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en partie, à l'état de poudre orange.

Ce chlorure se dessèche parfaitement à 100°; mais il fond et se décompose pour peu que la température dépasse cette limite.

D'après la formule du chloroplatinate de piperin, l'équivalent de cet alcaloïde doit être doublé et représenté, par conséquent, par la formule

$$C^{70}Az^2H^{37}O^{10}.$$

Le piperin cristallisé renfermerait donc 2 équivalents d'eau.

Produits de décomposition du piperin. — Quand on soumet à la distillation à 150° ou 160° C. un mélange intime de piperin et de chaux sodée formée de parties égales de chaux et de soude, il se dégage un liquide huileux qui est complétement exempt d'ammoniaque quand on n'a pas dépassé la température indiquée plus haut.

Ce liquide huileux n'est autre chose que de la *picoline* (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 535) et non de l'aniline comme les auteurs l'avaient annoncé dans la note mentionnée plus haut.

Le résidu de la cornue est dur et ne contient que peu de piperin si la réaction a été suffisamment prolongée; mais il renferme le sel d'un acide résinoïde, azoté, qu'on sépare de la manière suivante :

On traite la masse pulvérisée par beaucoup d'eau froide pour enlever les bases minérales, puis on élimine les restes du piperin par des macérations dans l'alcool; enfin on verse, sur le résidu, de l'eau chaude additionnée d'acide chlorhydrique et on fait bouillir. L'acide, ainsi déplacé, se réunit en masse compacte qu'on lave à plusieurs reprises à l'acide chlorhydrique pour la débarrasser définitivement des bases minérales qu'elle peut encore contenir. Puis on fait dissoudre dans l'alcool et on précipite en y versant de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique.

Cet acide est incristallisable, il constitue une poudre ténue, insipide et très-électrique.

D'après ses analyses, M. Wertheim donne à cet acide la formule

$$C^{128}Az^{3}H^{67}O^{20}$$

et il le fait dériver du piperin à l'aide de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{140}Az^{4}H^{74}O^{20}}_{\text{2 équiv. de piperin.}} = \underbrace{C^{12}AzH^{7}}_{\text{Picoline.}} + C^{128}Az^{3}H^{67}O^{20}$$

Si l'on porte à 200° C. le mélange qui avait fourni cet acide et la picoline, il se dégage encore une portion de cette base accompagnée d'une quantité considérable d'ammoniaque; le résidu renferme le sel d'un acide non azoté, amorphe, que les auteurs croient pouvoir représenter par la formule

$$C^{58}H^{27}O^{14}.$$

Les auteurs terminent par quelques considérations sur la narcotine à laquelle ils attribuent une constitution analogue au piperin.

Tel qu'il se présente le plus ordinairement, le piperin constitue des prismes terminés à la base et au sommet par une simple facette; aussi était-il peu aisé de trouver le système cristallin auquel il appartient, si à force de recherches M. Nicklès n'était parvenu à rencontrer quelques facettes secondaires qui renseignent sur ce point. La forme la plus habituelle du piperin est un prisme droit rhomboïdal de 83°18′ terminé par une des facettes d'un prisme horizontal qui coupe la face du prisme sous un angle de 75°16′; dans les cas les plus rares l'angle des prismes est modifié par une facette sous un angle de 45°12′ qui forme avec celle du prisme horizontal un angle droit; cette dernière est toujours très-développée et le plus souvent on la rencontre seule; sa face homologue, quand elle existe, n'occupe toujours qu'un très-petit espace.

Ces prismes possèdent un clivage extrêmement facile dans le sens du grand axe; ils se présentent comme formés d'un grand nombre de prismes emboîtés l'un dans l'autre ; cette disposition est très-bien indiquée sur la facette du prisme horizontal qui termine ces cristaux.

294. — Sur les principes colorants des lichens; par M. STENHOUSE (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 218).

Ce travail fait suite à celui dont nous avons rendu compte dans l'*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 447; il porte spécialement sur le *gyrophora pustulata* et le *lecanora tartarea*, deux lichens qui sont depuis longtemps appliqués à la fabrication de l'orseille. La gyrophora est la « *tripe de roche* » des chasseurs du Canada ; ils l'emploient depuis longtemps comme aliment malgré son amertume. Le lichen dont M. Stenhouse a fait usage a été récolté en Norwége où on le fait concourir à la fabrication de l'orseille.

Le principe colorant a été extrait d'après le procédé suivi précédemment (voy. *Annuaire de Chimie*, 1849, p. 447).

Cependant si l'on opère en grand, il vaut mieux humecter le lichen avec de l'eau froide et l'abandonner pendant quelque temps en cet état, le placer ensuite dans une caisse à double fond, mélanger les matières avec de l'hydrate de chaux et épuiser par le procédé de déplacement. On neutralise ensuite par l'acide chlorhydrique, ce qui produit un précipité gélatineux rouge

qu'on lave avec de l'eau et qu'on fait sécher légèrement; puis on le traite par l'alcool faible, chaud, pour le débarrasser d'une matière résineuse verte. Le résidu, qui est devenu blanc, est ensuite chauffé avec de l'alcool concentré et un grand excès de charbon animal. Après la filtration, le principe colorant se dépose en petites verrues qu'on obtient tout à fait incolores à l'aide de traitements par l'alcool et le charbon animal.

Ce principe colorant est un acide que M. Stenhouse appelle *gyrophorique;* cet acide constitue de petits cristaux blancs, dénués d'odeur et de saveur. Ils sont presque insolubles dans l'eau même bouillante. Ils sont également peu solubles dans l'éther et l'alcool, et ces dissolutions n'agissent pas sur le papier de tournesol.

Traité à l'ébullition par un excès d'alcalis ou de terres alcalines, il se transforme en orcine en émettant de l'acide carbonique. Si on ne le fait bouillir qu'avec très-peu d'alcali, il se décompose de la même manière que l'acide orsellique et fournit un acide intermédiaire qui se distingue de l'acide gyrophorique par sa forme cristalline, sa solubilité dans l'eau, et par des caractères acides plus prononcés.

Avec l'hypochlorite de chaux, l'acide gyrophorique produit la coloration rouge qui caractérise cette classe de corps. Il est peu soluble dans l'ammoniaque même en excès; il se dissout aisément quand on le chauffe avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque, mais en même temps il se décompose en produisant un acide intermédiaire.

Des analyses qu'il a faites avec cet acide, M. Stenhouse déduit la formule :

$$C^{36}H^{18}O^{15}.$$

Cet acide s'éthérifie facilement quand on le fait bouillir avec l'alcool; il se forme en même temps un peu d'orcine et une substance résineuse. Cet éther $C^{36}H^{18}O^{15}+C^4H^5O$ est soluble dans l'eau chaude et se purifie de la même manière que l'éther érythrique auquel il ressemble par les propriétés.

L'éther gyrophorique de l'esprit de bois ressemble à ces éthers correspondants formés par les acides lécanorique et érythrique.

L'acide gyrophorique se dissout aisément dans un excès d'eau de baryte et forme un sel de baryte cristallin dont l'acide paraît différent de celui qui lui a donné naissance.

M. Stenhouse n'a pu obtenir des gyrophorates métalliques bien déterminés.

Lecanora tartarea. — Ce lichen abonde dans le nord de l'Écosse et de l'Irlande; cependant celui qui avait servi à M. Stenhouse était originaire de la Norwége. Le principe colorant en a été extrait par le procédé décrit; il est identique avec l'acide gyrophorique.

M. Stenhouse termine par la description d'une substance nitrée qu'il a déjà décrite sous le nom de *pseudo-orcine*, et qu'il appelle aujourd'hui *érythro-mannite* à cause de son analogie avec la mannite.

Quand on introduit peu à peu l'érythromannite en poudre dans de l'acide nitrique fumant refroidi, il se dégage beaucoup de chaleur et la dissolution s'opère rapidement. Quand tout est dissous, on ajoute un poids d'acide sulfurique égal à l'acide nitrique employé. Au bout d'une demi-heure de contact, le liquide se prend en une bouillie de cristaux que l'on recueille sur un entonnoir bouché avec de l'asbeste. Quand l'acide s'est écoulé, on lave les cristaux avec de l'eau froide et on les fait sécher entre des doubles de papier à filtrer. Après les avoir fait dissoudre dans l'alcool bouillant, on les obtient en feuillets brillants analogues à l'acide benzoïque.

La dissolution de cette substance est parfaitement neutre; elle fond à 61° C. et s'enflamme si la température s'élève davantage.

Les résultats analytiques fournis par ce corps séché dans le vide ont conduit M. Stenhouse à la formule suivante :

$$C^{11}Az^{5}H^{9}O^{31},$$

celle de l'érythromannite étant

$$C^{11}H^{14}O^{11}.$$

D'après cela, la nitro-érythromannite contiendrait 5 équivalents d'acide nitrique.

M. Stenhouse rapproche cette combinaison de la nitromannite obtenue par MM. Domonte et Ménard (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 273), dans laquelle ces chimistes admettent également 5 équivalents d'acide nitrique; toutefois, d'après M. Strecker, leur formule paraît devoir être corrigée.

295. — Sur les substances retirées de la roccella tinctoria et de l'evernia prunastri; par M. Schunck (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 18).

La *roccella tinctoria* a déjà été examinée quatre fois, et chaque fois elle a fourni des résultats différents. M. Heeren y a trouvé une substance qu'il appela *érythrine;* M. Kane en a trouvé une autre qu'il a appelée *érythryline;* enfin, M. Schunck (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 593) en isola une qui partageait à la fois les propriétés de l'érythrine et de l'érythryline et qu'il appela *acide érythrique*. Tout récemment (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 447), M. Stenhouse prépara avec ce lichen trois substances qui différaient encore des trois précédentes, quoiqu'elles partageassent quelques-unes de leurs propriétés ; voilà donc six substances différentes préparées avec un seul et même lichen, quand, le plus souvent, des plantes tout à fait différentes, fournissent une seule et même substance.

L'*evernia prunastri* a fourni à MM. Rochleder et Heldt, de l'*acide lécanorique* (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 446), à M. Stenhouse de l'*acide évernique ;* d'où il résulte, ou bien qu'il existe un malentendu entre ces différents chimistes, ou bien que ces différentes matières existent réellement et que leur existence est subordonnée à la localité qui a produit le lichen.

Cependant, ces substances possèdent, toutes, des caractères communs ; traitées par l'alcool bouillant, elles produisent des substances cristallisables, solubles dans l'eau bouillante et qui possèdent la constitution des éthers.

Or, en comparant les résultats analytiques obtenus par ces différents chimistes et les propriétés qu'ils ont assignées à ces substances éthérées, M. Schunck trouve que la *pseudo-érythrine* de M. Heeren ; que les éthers obtenus avec l'acide lécanorique, l'érythrine, l'érythryline, l'acide érythrique, les acides alpha et bêta orsellique, que ces éthers possèdent tous une même composition et que leurs propriétés ne diffèrent en rien de celle de l'éther lécanorique $C^{18}H^{8}O^{8}+C^{4}H^{5}O$.

M. Schunck confirme la propriété de la picroérythrine de fournir de la *pseudo-orcine* sous l'influence des alcalis ; en comparant les analyses de M. Stenhouse avec les siennes propres, il arrive à représenter la picroérythrine par la formule :

$$C^{24}H^{16}O^{14}.$$

La formation de la pseudo-orcine s'interpréterait alors par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{24}H^{16}O^{14}}_{\text{Picroérythrine.}} - 2CO^2 + 12HO = \underbrace{C^{22}H^{28}O^{22}}_{\text{Pseudo-orcine.}}$$

L'auteur modifie également la formule de l'acide érythrique qu'il représente par

$$C^{42}H^{23}O^{21},$$

et qu'il considère comme formé d'acide lécanorique copulé avec de la picroérythrine.

M. Schunck avait cru devoir remplacer les noms de picroérythrine et de pseudo-orcine par les noms d'*érypicrine* et d'*éryglucine ;* l'acide érythrique, il l'appelle acide érypicri-lécanorique ; l'auteur opère ces changements sous prétexte d'employer des mots plus euphoniques ; nous doutons que l'oreille y ait gagné.

L'érythryline, les acides orsellique et évernique sont encore pour M. Schunck des acides qui contiennent de l'acide lécanorique ; comme il n'invoque pas de faits positifs à l'appui, nous le laissons dans le domaine des copules avec les noms peu euphoniques qu'il donne à ces substances : exemples, acide *evernésinelécanorique*, *roccellolécanorique*, etc.

296. — Sur une nouvelle matière colorante; par M. Stein (*Polytechnisches Centralblatt*, 1849, n° XIX, p. 1153).

Sous le nom de *wongshy*, on désigne une matière colorante jaune, qui a été importée à Hambourg l'année dernière. Cette matière constitue les capsules d'une plante de la famille des gentianées, et originaire de Batavia.

Ces capsules possèdent une odeur qui rappelle le safran ; elles renferment une pulpe durcie dans laquelle sont implantées des graines dures, se ramollissant lentement sur la langue et provoquant un léger picotement analogue au Paraguay-Roux. La pulpe possède une saveur amère.

L'embryon se compose de cellules contenant de l'amidon ; il est entouré d'albumine. Les fruits de wongshy cèdent leur matière colorante à l'eau tant chaude que froide. La dissolution concentrée est visqueuse et possède une couleur rouge qui jaunit quand on étend d'eau.

L'alcool à 80° dissout également cette matière colorante, mais l'huile grasse est sans action.

Les étoffes non mordancées en sont teintes en jaune orangé et la couleur est parfaitement homogène; les mordants qui réussissent le mieux sont ceux d'alun ou d'acétate de plomb.

Le wongshy s'unit parfaitement à la soie et lui communique une couleur jaune d'or. Il ne teint la laine qu'à l'aide de mordants; le mordant à préférer est celui à base d'étain. La couleur qui en résulte est d'un orangé très-agréable à l'œil. Fixée sur la laine, sur la soie ou le coton, cette couleur résiste parfaitement au savon; mais elle jaunit au contact des alcalis et rougit légèrement sous l'influence des acides et du sel d'étain.

Les fruits de wongshy contiennent 5 pour 100 de substances minérales, composées en 100 parties de la manière suivante :

Acide phosphorique................	10,27
Silice............................	4,00
Acide sulfurique..................	0,93
Chlore............................	0,55
Chaux.............................	11,96
Magnésie..........................	3,47
Sesquioxyde de fer................	5,51
Soude.............................	11,35
Potasse...........................	29,19

297. — Recherches sur les graines du peganum harmala; par M. Fritzsche (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVIII, p. 175).

La première partie des recherches de M. Fritzsche a été exposée successivement, dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 317, et 1849, p. 440. Le mémoire que nous avons à analyser aujourd'hui roule spécialement sur la nitroharmalidine $C^{27}Az^{3}H^{13}O^{6}$, que nos lecteurs connaissent déjà en partie.

Cet alcaloïde forme avec l'oxyde d'argent une combinaison à équivalents égaux, qui se produit quand on verse une dissolution neutre d'un sel de nitroharmalidine dans une dissolution de nitrate d'argent ammoniacal. Cette liqueur doit être exempte d'ammoniaque libre; l'auteur l'a obtenue en ajoutant d'abord une petite quan-

tité de sel de nitroharmalidine à la dissolution argentique; c'est la liqueur séparée du précipité par filtration qui lui a servi; le précipité qui se forme quand on mélange les deux dissolutions, est gélatineux, insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Il se décompose facilement au contact des acides et de l'ammoniaque libre.

La nitroharmalidine forme avec le nitrate d'argent deux combinaisons, que l'auteur n'a pas examinées; l'une est en grains cristallins, l'autre se présente en aiguilles enchevêtrées.

Quand on abandonne au refroidissement une dissolution chaude de cet alcaloïde dans l'huile de naphte, il se sépare d'abord des grains ronds qui paraissent être de la nitroharmalidine, puis, il se sépare des aiguilles jaunes, qui sont une combinaison de cet alcaloïde avec l'huile de naphte. Ces aiguilles sont inaltérables à l'air et insolubles dans l'eau froide; l'eau chaude les décompose; l'alcool exerce cette action instantanément, les acides se comportent de même.

L'auteur n'a pas déterminé la composition de cette combinaison.

Avec l'acide cyanhydrique, la nitroharmalidine se comporte comme l'harmaline, elle forme une combinaison particulière qui n'a rien de commun avec un cyanhydrate. M. Fritzsche appelle ce corps *hydrocyannitroharmalidine*, et il le prépare de la même manière que l'hydrocyanharmaline.

L'hydrocyannitroharmalidine paraît jouir de propriétés basiques; cependant, en présence des acides, elle se décompose rapidement en nitroharmalidine et en acide cyanhydrique.

Cette substance cristallise en aiguilles jaune clair, qui perdent facilement de l'acide cyanhydrique quand elles sont exposées à l'air humide; mais elles se conservent indéfiniment et supportent même une certaine température quand elles ont été desséchées. L'ammoniaque faible ne la décompose pas, mais en contact avec une dissolution concentrée de cet alcali, elle brunit à vue d'œil et change de nature.

D'après les analyses de l'auteur, l'hydrocyannitroharmalidine serait formée d'équivalents égaux de nitroharmalidine et d'acide cyanhydrique.

M. Fritzsche termine par quelques vagues indications sur les métamorphoses de la nitroharmalidine. Bien desséchée, cette substance fond à 120° et se convertit en masse brune, résineuse, qui se durcit par le refroidissement.

Cette matière résineuse paraît avoir beaucoup d'analogie avec

cette autre substance qui se produit quand on l'abandonne à elles-mêmes de ses dissolutions, précipitées partiellement par l'ammoniaque.

298. — Sur la matière colorante du morinda citrifolia; par M. Anderson (*Revue scientifique*, t. XXXIV, p. 35).

Le végétal qui fournit cette matière colorante est connu en Angleterre sous le nom de *sooranjee*. Pour la préparer on épuise la racine du morinda par l'alcool bouillant, qui enlève la *morindine* pour la déposer ensuite à l'état impur, souillée par un sublimé rouge; les dernières décoctions abandonnent cette substance à l'état de cristaux radiés, jaunes. On purifie le tout par des cristallisations dans l'alcool étendu. Néanmoins le produit, ainsi obtenu, renferme encore de petites quantités de cendres (0,32 à 0,47 p. 100). Il exige l'addition d'un peu d'acide hydrochlorique à l'alcool pour être entièrement purifié.

Les cristaux de morindine pure sont d'un beau jaune de soufre à éclat satiné. Peu solubles dans l'alcool froid, ils se dissolvent davantage dans l'alcool bouillant, surtout étendu; l'alcool absolu la dissout moins. Ils sont entièrement insolubles dans l'éther. L'eau les dissout peu à froid, assez toutefois pour se colorer en jaune; bouillante, elle les dissout aisément et les dépose, par le refroidissement, en masse gélatineuse, dépourvue de texture cristalline.

La morindine se dissout dans les alcalis en les colorant en rouge orangé. L'acide sulfurique concentré la colore en pourpre foncé, violet, en couches minces; si l'on étend d'eau la solution, elle dépose, après 24 heures, des flocons jaunes d'une matière altérée, entièrement insoluble dans l'eau froide, et qui donne, par l'ammoniaque, une dissolution violette.

L'acide nitrique de 1,38 dissout lentement la morindine à froid en devenant d'un beau rouge foncé; à chaud, il se produit une vive réaction; la solution, bouillie avec l'acide nitrique et neutralisée par l'ammoniaque, ne précipite pas les sels de chaux.

Le sous-acétate de plomb précipite la morindine en flocons cramoisis, peu stables et qui ne peuvent être lavés sans perdre de la matière colorante. Les solutions de baryte, de strontiane et de chaux donnent un précipité rouge, volumineux, peu soluble dans l'eau. Le perchlorure de fer produit une coloration brune, sans précipité.

La solution ammoniacale de la morindine donne avec l'alun une laque rougeâtre, et avec le perchlorure de fer un précipité de la couleur du peroxyde de fer.

Chauffée en vase clos, la morindine se liquéfie et bout à une température plus élevée en émettant de belles vapeurs orangées, semblables aux vapeurs nitreuses et qui se déposent sur les parties froides, sous la forme de fines aiguilles rouges, très-longues; il reste un abondant résidu de charbon.

La morindine séchée à 100° a donné, à l'analyse, des nombres qui s'accordent avec la formule

$$C^{56}H^{30}O^{30}.$$

L'auteur fait observer que cette formule représente celle du principe colorant de la garance moins HO, d'après la formule proposée par M. Schiel.

Sous l'influence de la chaleur, la morindine produit des aiguilles rouges, que M. Anderson appelle *morindone*. Au microscope elle se présente sous forme de prismes à 4 faces, terminés par une facette oblique. La morindone est entièrement insoluble dans l'eau; elle se dissout aisément dans l'alcool et l'éther et se dépose de nouveau à l'état cristallisé par l'évaporation de la dissolution.

Les alcalis la dissolvent avec une belle couleur violette. Elle se dissout aussi dans l'acide sulfurique concentré en le colorant en violet foncé; l'eau l'en précipite de nouveau.

La solution ammoniacale donne une laque rouge avec l'alun et un précipité bleu de cobalt par l'eau de baryte.

M. Anderson attribue à la morindone la formule

$$C^{56}H^{20}O^{20}$$

qui diffère de celle de la morindine par 10HO.

299. — Sur quelques combinaisons de la série du quinon; par M. Woehler. — **Sur les dérivés chlorés de l'acide quinique;** par M. Staedeler (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 294 et 300).

D'après les deux mémoires dont nous allons rendre compte, la formule du quinon subira une nouvelle modification. Dans le principe, elle était $C^{25}H^{8}O^{8}$, ainsi qu'il résultait des analyses de M. Wos-

kresensky et de M. Woehler. Plus tard (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 452) ce dernier se rallia à la formule $C^{24}H^{8}O^{8}$ proposée par M. Laurent, et qui s'accordait avec l'analyse et avec les produits de décomposition.

Tout en maintenant ces derniers rapports, M. Woehler propose aujourd'hui de dédoubler cette formule, se basant sur ses recherches propres et sur celles de M. Staedeler.

La nouvelle formule du quinon sera donc :

$$C^{12}H^{4}O^{4}.$$

Sulfhydroquinon brun $S^{2}C^{12}H^{5}O^{4}$. — On sait que cette substance se forme quand on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de quinon maintenu en excès (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 418). M. Woehler fait voir que ce corps est toujours accompagné d'hydroquinon vert et que c'est lui qui fait tant varier la couleur depuis le rouge foncé jusqu'au brun noir. La présence de cet hydroquinon vert a influencé les analyses anciennes, dont le carbone est devenu trop élevé et le soufre trop faible.

La formation de ces corps se conçoit sans peine maintenant.

$$\underbrace{2(C^{12}H^{4}O^{4})}_{\text{Quinon.}} + 2SH = \underbrace{S^{2}C^{12}H^{5}O^{4}}_{\text{Sulfhydroquinon.}} + \underbrace{C^{12}H^{5}O^{4}}_{\text{Hydroquinon.}}$$

Sulfhydroquinon jaune $SC^{12}H^{6}O^{4}$. — Si on continue le traitement par l'hydrogène sulfuré, ou mieux encore si l'on sature par l'hydrogène sulfuré une dissolution alcoolique de quinon, on obtient le sulfhydroquinon $SC^{12}H^{6}O^{4}$. On l'obtient encore quand on traite par l'hydrogène sulfuré en excès une dissolution alcoolique du sulfhydroquinon précédent ; dans les deux cas il y a dépôt de soufre, circonstance qui avait échappé à M. Woehler lors de ses premières recherches ; les combinaisons qu'il avait obtenues alors renfermaient donc du soufre libre.

Le sulfhydroquinon jaune constitue une masse cristalline quand on fait évaporer dans le vide la dissolution alcoolique débarrassée du soufre libre. Vers 100° elle fond en se décomposant partiellement. Sa dissolution alcoolique possède une saveur hépatique et astringente et fournit avec l'acétate de plomb un précipité blanc. Quand on l'arrose avec une dissolution de quinon, il se transforme en hydro-

quinon brun en donnant, en même temps, naissance à de l'hydroquinon vert et à de l'hydroquinon incolore dont la formation avait également échappé.

Quant aux substances que M. Woehler a décrites sous le nom de chlorsulfoquinons et qu'il a obtenues en faisant réagir le chlore sur les composés sulfurés qui précèdent, ces substances ne sont que des mélanges dont ce chimiste a abandonné l'étude.

L'hydroquinon incolore $C^{12}H^6O^4$ s'unit en deux proportions avec l'hydrogène sulfuré et forme des corps cristallisés qui renferment le soufre à l'état d'hydrogène sulfuré.

L'une de ces combinaisons $3(C^{12}H^6O^4)+2SH$ se forme quand on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'hydroquinon incolore, froide et saturée. La combinaison ne tarde pas à se déposer en petits cristaux brillants. Si on chauffe ensuite la liqueur, tout en maintenant le courant d'hydrogène sulfuré, la poudre cristalline se dissout ; mais, après le refroidissement, il se forme des cristaux plus volumineux. Ce sont des rhomboèdres limpides et très-réguliers. On les fait sécher rapidement entre des doubles de papier et on les place dans le vide.

A l'état sec, ces cristaux se conservent bien, mais au contact de l'eau ils développent de l'hydrogène sulfuré ; la décomposition est presque instantanée au contact de l'eau bouillante ; il se forme alors de l'hydrogène sulfuré et de l'hydroquinon incolore. Ils se comportent de la même manière quand on les chauffe libres ou en présence de l'alcool. En présence de l'acétate de plomb ils forment du sulfure de plomb et une combinaison d'hydroquinon et d'acétate de plomb, dont il va être question.

Si au lieu d'opérer à froid, comme on l'a fait pour préparer le corps $3(C^{12}H^6O^4)+2SH$, on la maintient à 40° pendant qu'on la traite par l'hydrogène sulfuré, il se forme de longs prismes possédant les réactions de la combinaison précédente. Ces prismes, M. Woehler leur attribue la formule

$$C^{12}H^6O^4+SH.$$

La *combinaison d'hydroquinon et d'acétate de plomb* $C^{12}H^6O^4+2(C^4H^3O^3,PbO)+3HO$, a été obtenue, accidentellement, en versant de l'acétate de plomb dans le sulfhydrate d'hydroquinon ; elle s'est séparée aussitôt en cristaux prismatiques, obliques ; ces prismes sont

peu solubles dans l'eau froide, mais très-solubles dans l'eau chaude. Insolubles dans l'alcool froid, ils se dissolvent dans l'alcool bouillant, en se décomposant toutefois; il en est de même avec l'éther, qui en sépare de l'hydroquinon, même à froid.

A 100° ces cristaux perdent leur eau, deviennent blancs tout en conservant leur forme. A 180° ils entrent en fusion.

En versant une dissolution de quinon dans une solution concentrée de cette combinaison, il se sépare de l'hydroquinon vert.

Les recherches de M. Staedeler, qui se relient à celles de M. Woehler, font, de plus, suite à celles que ce chimiste a faites pour étudier l'influence du chlore naissant sur les substances organiques (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 242).

En soumettant l'acide quinique à la distillation avec un mélange à chlore, on obtient un liquide acide et un sublimé jaune.

Le liquide contient de l'acide formique et le corps oléagineux que M. Staedeler a signalés, dans le mémoire cité plus haut; cette huile est un produit de décomposition qui se forme presque toutes les fois qu'une substance organique est traitée par le chlore naissant.

Le sublimé cristallin est un mélange de quatre corps chlorés, tous de la série du quinon. Ils peuvent, tous, fixer de l'hydrogène et former des combinaisons correspondantes aux hydroquinons. L'un d'eux est le chloranile découvert par M. Erdmann; les trois autres, M. Staedeler les appelle *chlorquinon*, *bichlorquinon*, *trichlorquinon.*

Le chlorquinon de M. Woskresensky est un hydrure du trichlorquinon; aussi M. Staedeler le nomme *trichlorhydroquinon.*

Il paraît qu'on obtient le plus de produit en se servant d'un mélange formé de 1 partie de quinate de cuivre, 4 parties d'un mélange renfermant du sel et du peroxyde dans les proportions de 3 : 2, et 4 parties d'acide sulfurique étendu de 3 fois son volume d'eau. Il est bon de ne pas employer plus de 20 à 25 parties de quinate pour une opération. Dans le commencement, la réaction est énergique, il se dégage de l'acide carbonique et un peu de chlore. On fait bouillir rapidement et on fait passer les vapeurs dans un tube long d'à peu près 2 mètres, que l'on refroidit à la partie supérieure de manière à éviter que les liquides qui se réunissent dans le ballon juxtaposés ne s'échauffent. Quand il ne se dégage plus que peu de produits huileux on cesse l'opération.

Le chloranile, peu volatil, se condense sur les parois du ballon,

et si l'on refroidit modérément la partie supérieure du tube; on peut obtenir dans le ballon presque tout le chloranile et le séparer facilement des autres corps solides.

Pour séparer ces derniers on les réunit sur un filtre, on les lave à plusieurs reprises avec de l'eau froide et on les fait sécher. La masse est ensuite pulvérisée et mise en digestion avec de petites quantités d'alcool, tant que ce liquide se colore en jaune foncé. Le résidu se compose de bichlorquinon contenant un peu de trichlorquinon et de chloranile; l'alcool, au contraire, n'a dissous que du chlorquinon et du trichlorquinon que l'on précipite au moyen de l'eau.

Chlorquinon. — L'étude de ce corps constitue la partie la plus laborieuse de ces recherches, encore son histoire laisse-t-elle beaucoup à désirer.

Le mélange que l'on a obtenu en précipitant la dissolution alcoolique renferme deux substances reconnaissables à l'œil nu, l'une cristallise en aiguilles, l'autre en lamelles. Les aiguilles sont du chloroquinon.

M. Staedeler a fait en vain beaucoup d'efforts pour séparer ces deux substances. L'eau, l'alcool et d'autres dissolvants ont été tour à tour employés; le chlorquinon et le trichlorquinon cristallisaient toujours ensemble.

D'après des analyses, faites, il est vrai, sur des mélanges et en se fondant sur des propriétés du chlorquinon, M. Staedeler attribue à ce corps la formule

$$C^{12}H^{3}ClO^{4}.$$

Les aiguilles cristallines sous la forme desquelles ce corps se présente entrent en fusion à la température du point d'ébullition de l'eau. Elles colorent en pourpre l'épiderme et les autres substances organiques. Leur odeur est aromatique, et elles possèdent une saveur piquante. L'éther et l'alcool les dissolvent aisément; elles sont également solubles dans l'alcool faible quand on chauffe, mais elles se séparent par le refroidissement. La dissolution dans l'alcool faible se décompose facilement et la couleur devient brune, de jaune qu'elle était.

Envers l'acide acétique le chlorquinon se comporte comme envers l'alcool faible; par contre, on peut faire bouillir la dissolution dans l'acide chlorhydrique sans que la coloration rouge paraisse rapidement. Une dissolution faible d'acide sulfureux dissout très-vite

cette substance. Avec l'acide sulfurique concentré, elle forme une dissolution rougeâtre, qui se prend au bout de quelques instants en masse formée de prismes.

Le chlorquinon se distingue des autres composés chlorés du quinon par sa forme cristalline, sa solubilité dans l'eau bouillante, son pouvoir tinctorial, la décomposition de ses dissolutions et sa destruction par l'acide sulfurique.

De même que le quinon, le chlorquinon peut fixer 1 et 2 équivalents d'hydrogène et former une combinaison blanche et une combinaison colorée que M. Woehler a déjà fait connaître.

Le *chlorhydroquinon* incolore ($C^{12}H^5ClO^4$) peut être obtenu de deux manières, soit en faisant dissoudre le chlorquinon dans l'acide sulfureux, soit en faisant dissoudre le quinon dans l'acide chlorhydrique; M. Woehler a fait connaître ce dernier procédé.

Le *chlorhydroquinon brun* ($C^{12}H^4ClO^4$) se présente sous deux états; il est cristallin ou huileux; dans ce dernier état, il ne tarde pas à se prendre en masse cristalline, brune verdâtre, qui, abandonnée dans un tube fermé, se sublime en longues aiguilles brunes, qui colorent l'épiderme en pourpre foncé. D'après M. Woehler, il se forme quand on mélange le chlorhydroquinon avec du chloride de fer; il se forme encore quand on fait digérer le chlorhydroquinon avec le chlorquinon, ou en faisant bouillir ce dernier avec un peu d'eau, et enfin il se produit dans les premiers temps de l'action de l'acide chlorhydrique sur le quinon. Dans ce dernier cas, il se forme encore de l'hydroquinon vert, que l'on sépare sans peine quand on lave les cristaux sur le filtre avec un peu d'eau d'abord, puis avec de l'alcool faible. On fait sécher le résidu et on le traite par l'acide acétique concentré et chaud, après quoi l'hydroquinon vert se sépare en grandes lames vertes.

Bichlorquinon $C^{12}H^2Cl^2O^4$. — Ce corps se sépare en grande partie du chlorquinon et du trichlorquinon, quand on fait digérer le mélange avec de l'alcool froid. On lave ensuite avec de l'alcool chaud étendu de son volume d'eau pour éloigner le restant de trichlorquinon. Le résidu, qui peut encore contenir un peu de chloranile, est ensuite mis en dissolution dans l'alcool bouillant; par le refroidissement, le bichlorquinon se sépare en petits cristaux jaunes, brillants, tandis que le chloranile se dépose en lamelles jaunes, faciles à séparer des cristaux plus pesants de bichlorquinon.

Quand on fait dissoudre ce dernier dans un mélange d'alcool et

d'éther on l'obtient en cristaux assez considérables, qui se présentent en prismes obliques; ils sont presque dénués de saveur, mais ils possèdent une odeur légèrement aromatique.

A la température ordinaire, le bichlorquinon est peu volatil : à 150° il entre en fusion, se fonce en couleur pour redevenir jaune par le refroidissement.

Il est insoluble dans l'eau, mais il se volatilise dans la vapeur de cette dernière et en se décomposant un peu. Presque insoluble dans l'alcool froid, il se dissout abondamment dans l'alcool concentré et bouillant. L'éther et l'acide acétique le dissolvent abondamment. Ces dissolutions ne colorent pas l'épiderme.

Une lessive de potasse faible dissout ces cristaux, et au bout de quelques heures il se dépose un sel prismatique rouge, dont on sépare, au moyen de l'acide chlorhydrique un acide cristallin qui est probablement de l'acide anilique.

L'ammoniaque dissout moins ce composé chloré, qui ne tarde pas à en opérer la destruction. Il n'en est pas de même de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique concentré, qui le dissolvent sans l'altérer.

Quand on le fait bouillir avec l'acide sulfureux on obtient deux combinaisons hydrogénées, dont l'une :

Le *bichlorhydroquinon incolore* $C^{12}H^{2}Cl^{2}O^{4}+H^{2}$, se présente en longues aiguilles groupées en étoiles quand la dissolution est concentrée, ou en prismes courts si la dissolution est étendue. On l'obtient en très-beaux cristaux quand on opère avec de l'acide acétique.

A 120° cette substance se sublime en aiguilles; à 164° il fond et le liquide brun redevient incolore par le refroidissement. Chauffé sur une lame de platine, il se volatilise en répandant des vapeurs blanches et en brûlant avec une flamme éclairante.

L'éther, l'alcool et l'acide acétique le dissolvent en abondance. L'eau froide le dissout moins facilement que l'eau chaude.

Sa dissolution dans la potasse ou dans l'ammoniaque se décompose à l'air. Insoluble à froid dans l'acide sulfurique concentré, il se dissout sans altération quand on chauffe. L'acide chlorhydrique se comporte de même.

Au contact de l'acide nitrique, il se transforme en bichlorquinon. Il en est de même quand on emploie du chloride de fer ; cependant si l'on n'ajoute de ce dernier que jusqu'à ce que la couleur de la dis-

solution cesse de se foncer, il se sépare des cristaux violets de la nature de l'hydroquinon vert. Cette combinaison peut encore être obtenue quand on verse du nitrate d'argent dans une dissolution de bichlorhydroquinon dans l'alcool faible.

Bichlorhydroquinon violet et jaune. — Le composé violet s'obtient de deux manières : soit en faisant digérer à chaud du bichlorquinon avec du bichlorhydroquinon incolore, soit en traitant ce dernier par des corps oxydants et surtout par le chloride de fer. D'ordinaire il se présente en aiguilles violettes, étoilées ; toutefois, quand on opère avec des dissolutions chaudes, on peut l'obtenir en longues aiguilles d'un vert foncé.

Chauffés dans un tube, ces cristaux jaunissent en perdant un peu d'eau, qui se sépare d'ailleurs tout aussi bien à la température ordinaire sur l'acide sulfurique ; cette perte d'eau correspond à 9,18 pour 100, de sorte que la formule de l'hydroquinon violet se représente par

$$C^{12}H^{3}Cl^{2}O^{4}+2HO.$$

La combinaison jaune, qui se forme quand on chauffe cette dernière, se représente par

$$C^{12}H^{3}Cl^{2}O^{4}.$$

C'est de l'hydroquinon vert, dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de chlore.

Le bichlorhydroquinon violet est presque insoluble dans l'eau froide, l'eau chaude le dissout ; l'acide acétique se comporte de même, mais une portion de la substance passe dans la modification jaune.

L'alcool et l'éther jaunissent les cristaux ; l'acide sulfurique agit également de cette manière, l'acide nitrique le transforme en bichlorquinon.

L'ammoniaque forme avec eux une belle dissolution verte qui devient rubis au bout de quelque temps ; l'acide chlorhydrique en sépare un précipité cochenille. La potasse agit à peu près comme l'ammoniaque, cependant l'acide chlorhydrique ne précipite pas la dissolution.

Le bichlorhydroquinon jaune entre en fusion à 120° et se décompose en bichlorquinon et en bichlorhydroquinon blanc qui se sublime.

Sa saveur est piquante et aromatique, son odeur rappelle le bichlorquinon.

Il se dissout dans l'eau bouillante en se transformant partiellement en bichlorhydroquinon violet, ce qui est remarquable en ce qu'inversement, ce dernier se transforme en partie dans la première, au contact de l'eau bouillante.

Le corps jaune se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther, et devient en partie violet au contact de ce dernier. L'acide acétique le dissout en se colorant en rouge foncé, par le refroidissement il se dépose des prismes jaunes.

Avec l'acide sulfurique il forme une coloration jaune.

Avec l'acide nitrique, la potasse et l'ammoniaque il se comporte comme la combinaison violette.

Trichlorquinon $C^{12}HCl^{3}O^{4}$. — Pour extraire ce corps des produits solides qui se sont formés en attaquant l'acide quinique par le chlore naissant, on les fait digérer d'abord à froid avec de l'alcool faible pour enlever la matière huileuse adhérente, ensuite on les pulvérise et on les épuise avec de petites quantités d'alcool à 85 pour 100, tant que l'eau précipite ces dissolutions.

A ces liqueurs alcooliques, on ajoute ensuite 3 ou 4 fois leur volume d'eau, ce qui produit un précipité de chlorquinon et de trichlorquinon. Après avoir fait dissoudre le mélange dans de l'alcool, moyennement concentré et chauffé à 60° C., on laisse refroidir; le trichlorquinon se sépare en grandes lames jaunes, qui sont suivies de prismes jaunes de chlorquinon.

Aussitôt que ces derniers commencent à se former, on sépare rapidement la dissolution, on lave un peu les cristaux avec de l'alcool de même force que celui qui a servi, puis on précipite de nouveau par l'eau et ainsi de suite, tant qu'on obtient des lames de trichlorquinon.

Après une ou deux cristallisations dans l'alcool, le trichlorquinon est pur.

A 130°, il commence à se sublimer en lames irisées; il fond à 160°. Il est presque inodore; sa saveur ne devient sensible qu'au bout de quelque temps.

A l'état pur, il ne teint pas les substances organiques, mais il possède ces propriétés pour peu qu'il renferme du chlorquinon.

Insoluble dans l'eau froide, il se dissout un peu dans l'eau chaude. L'alcool ne le dissout bien qu'en présence du chlorquinon. Addi-

tionné de son volume d'eau, l'alcool le dissout abondamment et l'abandonne complétement quand il se refroidit. Ce corps se comporte envers l'acide acétique comme envers l'alcool. L'éther froid le dissout facilement.

Avec l'acide sulfurique, il forme une dissolution jaune dont il se sépare en présence de l'eau; l'acide nitrique concentré ne le dissout pas non plus.

Avec la potasse, il se transforme en longues aiguilles d'un sel de potasse; avec l'ammoniaque, il forme une combinaison qui paraît semblable au chloranilammon.

Trichlorhydroquinon incolore $C^{12}H^3Cl^3O^4$. — En chauffant le trichlorquinon avec de l'acide sulfureux en dissolution aqueuse, il forme un liquide incolore qui, après une évaporation convenable, laisse déposer des gouttes huileuses, pesantes, qui deviennent cristallines par le refroidissement; une partie de ce corps reste en dissolution et peut être isolée après avoir fait évaporer dans le vide sur l'acide sulfurique.

Une fois isolé, le trichlorhydroquinon est peu soluble dans l'eau froide et peut être débarrassé de l'acide sulfurique adhérent, à l'aide de lavages à l'eau.

Il fond à 130° et se sublime en lamelles irisées. Il possède une faible odeur aromatique et une saveur piquante qui devient plus forte en présence d'un peu d'alcool.

Peu soluble dans l'eau froide, il fond dans l'eau bouillante et forme un liquide incolore; il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide nitrique faible et l'acide sulfurique ne l'altèrent pas.

L'ammoniaque et la potasse le décomposent.

Avec le nitrate d'argent ou le chloride de fer, on obtient des lamelles jaunes qui sont probablement du

Trichlorhydroquinon jaune $C^{12}H^2Cl^3O^4$ découvert par M. Woskresensky, qui l'appela *chlorquinoyle;* plus tard ce corps reçut le nom de *chlorquinon*, mais on voit qu'il ne possède pas la composition du chlorquinon.

Chloranile. — Ce corps est suffisamment connu par les travaux de MM. Erdmann et Hofmann; nous ne rapporterons donc que les faits sur lesquels M. Staedeler se fonde pour ranger le chloranile dans la série du quinon.

Il l'a préparé, soit avec l'acide quinique, soit avec la salicine, en

traitant ces substances par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse.

En faisant bouillir le chloranile avec de l'acide sulfureux, il fixe de l'hydrogène en brunissant ; quand la couleur du chloranile cesse de se modifier, on le sépare à l'aide du filtre et on le fait dissoudre dans un mélange d'alcool et d'éther, dont il se sépare en lamelles nacrées, légèrement brunes. On éloigne cette matière colorante au moyen de l'acide acétique concentré et chaud qui ne la dissout pas. La dissolution abandonne ensuite de belles lames blanches de *chlorhydroanile* auquel l'auteur attribue la formule

$$C^{12}H^{2}Cl^{4}O^{4}.$$

Ce corps résiste à une température de 150° et ne commence à s'altérer qu'à 160 ; vers 220, il éprouve un commencement de sublimation. Chauffé plus fort, il fond. Il ne possède ni odeur, ni saveur. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout parfaitement dans l'alcool et dans l'éther. Les dissolutions rougissent le tournesol et précipitent l'acétate de plomb. L'acide sulfurique concentré ne l'altère ni à chaud ni à froid.

La potasse ne l'attaque qu'à chaud ; il se forme un sel de potasse en prismes peu colorés qui rougissent rapidement à l'air.

L'ammoniaque le dissout et se colore en jaune ; abandonné à l'air, cette dissolution verdit, puis elle devient rouge en déposant une poudre cristalline, verte.

Le chlorhydroanile jaunit au contact du chloride de fer ou de l'acide nitrique faible. Le nitrate d'argent ajouté à la dissolution alcoolique est réduit en partie, et après qu'on a fait bouillir la dissolution, il se dépose des tables rhomboïdales, jaunes, qui paraissent être une combinaison de chloranile avec 1 équivalent d'hydrogène.

Avec l'hypochlorite de soude, le chlorhydroanile se colore en vert ; en opérant avec des dissolutions concentrées, on obtient des cristaux assez gros, solubles dans l'eau et dans l'alcool et fournissant un sublimé de chloranile quand on les chauffe.

300. — Sur le quinon et sur différents dérivés de l'indigo;
par M. Laurent (*Revue scientifique*, t. XXXIV, p. 190).

Ce mémoire se compose de rapprochements que M. Laurent est loin d'avoir faits le premier, de prétendues rectifications d'équivalents

qui doivent être doublés pour devenir divisibles par quatre, de corrections à des erreurs contenues dans des analyses précédemment publiées par lui, et enfin de quelques analyses aussi peu correctes que celles qu'il a publiées par le passé, puisque l'auteur le déclare lui-même : « Je me suis vu forcé, dit-il, de reprendre mes anciens travaux, et malgré la peine que je me suis donnée, je ne puis encore présenter mes analyses comme exemptes d'erreurs. Aussi, serai-je obligé de me laisser guider par les réactions pour interpréter mes résultats analytiques. » Toute la méthode de raisonnement et de discussion de l'auteur est résumée dans ces paroles, des faits incorrects, douteux, mal divisés, mais par compensation, un aplomb théorique imperturbable. M. Laurent ne garantit pas son analyse, mais il garantit sa formule. Nous attendrons qu'il garantisse le tout et qu'il donne une dernière édition de ses recherches sur les dérivés de l'indigo ; peut-être trouvera-t-on encore, avec cette dernière assurance, beaucoup à reprendre.

301. — Sur la non-existence de la crotonine ; par M. WEPPEN (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXX, p. 254).

En épuisant les graines de croton tiglium par l'alcool et traitant le produit par la magnésie, on obtient un précipité qu'on épuise par l'alcool qui abandonne, par évaporation, de petits cristaux que Brandes avait décrit sous le nom de crotonine.

Les cristaux ne sont pas une base organique : M. Weppen s'est en effet assuré qu'ils ne sont autre chose qu'un savon de magnésie à réaction alcaline.

302. — Sur le peucédanin ; par M. BOTHE (*Journal für prakt. Chemie,* t. XLVI, p. 371).

Le peucédanin a été découvert par M. Schlatter qui l'a extrait de la racine du *peucedanum officinale ;* M. Erdmann, qui l'a analysé, le représente par la formule

$$C^4H^2O.$$

On le prépare de la manière suivante : Après avoir épuisé la racine de peucedanum par l'alcool à 90 pour 100, bouillant, on évapore un peu et on abandonne à la cristallisation : il se dépose des prismes souillés d'une matière résineuse qu'on enlève par de l'alcool faible

et froid, et on purifie les cristaux à l'aide de plusieurs cristallisations dans l'éther.

Le peucédanin se présente en prismes rhomboïdaux, modifiés par des faces terminales qui leur donnent l'apparence des prismes à base d'hexagone ; ils fondent à 75° C., et la masse fondue brunit à 130°C. en se volatilisant faiblement.

Il se combine avec les alcalis et en est séparé par les acides; cependant M. Bothe n'a pu obtenir de combinaison bien définie.

L'auteur confirme la formule de M. Erdmann : cependant, par des motifs puisés dans les produits de décomposition du peucédanin, il lui attribue la formule

$$C^{24}H^{12}O^{6}.$$

Oxypeucédanin $C^{24}H^{11}O^{7}$. — Le peucédanin, tel qu'on l'obtient après qu'on l'a extrait de la racine, est toujours accompagné d'une autre substance que M. Erdmann a appelée oxypeucédanin. On mêle cette matière en dissolvant le peucédanin impur dans l'éther froid; l'oxypeucédanin reste alors à l'état de poudre blanche difficile à purifier. Cette matière fond à 140° C. M. Bothe en exprime la composition au moyen de la formule

$$C^{24}H^{11}O^{7}.$$

C'est donc un produit d'oxydation du peucédanin, et cette opinion est confirmée par ce fait que les racines vieilles en fournissent plus que les racines fraîches, qui de leur côté renferment plus de peucédanin.

Les propriétés de l'oxypeucédanin ressemblent à celles du peucédanin ; toutefois le premier est moins soluble et moins fusible que le second.

Nitropeucédanin $C^{24}H^{10}AzO^{9}$. — Chauffé à 60° dans de l'acide nitrique de 1,21 de densité, le peucédanin se dissout et colore le liquide en jaune. Après le refroidissement, ce dernier se prend dans une bouillie de lamelles que l'on purifie par des cristallisations dans l'alcool.

Ce corps est inaltérable à 100° : à une température plus élevée il fond et se décompose.

La formation du nitropeucédanin est souvent accompagnée de celle de l'acide oxypicrique (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 426) et de l'acide oxalique.

Nitropeucédamide. — Le nitropeucédanin absorbe à 100° le gaz ammoniaque pour constituer une combinaison soluble dans l'alcool chaud et cristallisable ensuite en prismes brillants appartenant au système rhomboïdal. M. Bothe la considère comme composée d'après la formule

$$C^{24}Az^{2}H^{12}O^{8}.$$

Cette substance peut aussi s'obtenir par voie humide, en chauffant le nitropeucédanin avec de l'ammoniaque en dissolution alcoolique : cependant on l'obtient très-impure par ce procédé.

Les acides et les alcalis la décomposent facilement. Soluble dans l'alcool et dans l'éther, elle n'est que faiblement affectée par l'eau. Si on verse de l'eau dans sa dissolution alcoolique, la nitropeucédamide se sépare peu à peu, et le liquide acquiert un dichroïsme remarquable. Ce caractère est plus saillant quand l'amide renferme encore un peu d'acide oxypicrique et qu'on ajoute un peu d'ammoniaque à la liqueur.

Cette propriété fournit donc un moyen pour reconnaître le peucédanin.

303. — Sur la glairine des eaux minérales; par M. BONJEAN (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. V, p. 545).

Les eaux minérales contiennent souvent une matière gélatinoïde qu'on a appelée de plusieurs noms, *barégine, plombiérine, glairine*, etc., et sur la nature de laquelle on est loin d'être fixé.

M. Bonjean espère introduire quelques distinctions sur la vraie nature de cette matière : il a cherché à définir la *glairine*, la *glairidine* et la *zoïodine*.

Il a d'abord fait examiner la glairine au microscope par M. Duby qui reconnaît dans cette substance un être organisé; plante extrêmement ténue, à tissu extraordinairement fin, onduleux, se repliant sur lui-même et ayant l'apparence d'un détritus animal.

Il résulte en outre des observations propres à M. Bonjean que la *glairine :* 1° contient très-peu d'azote ; 2° ne renferme pas d'iode en combinaison ; 3° se dissout en petite quantité dans l'eau, l'alcool, l'essence de térébenthine, et un peu plus dans les acides concentrés, d'où les alcalis la précipitent en flocons bleuâtres ; dans tous les cas, la chaleur augmente la force dissolvante du liquide ; 4° elle est tout à fait insoluble dans l'éther ; 5° elle se colore rapidement en

gris dès qu'on la sort de l'eau ; mais il suffit de la mettre en contact avec les acides azotique, chlorhydrique, le brôme ou le chlore liquide, pour lui rendre sa blancheur naturelle ; l'acide sulfurique loin de la décolorer, lui fait prendre une couleur lie de vin ; 6° les alcalis concentrés la verdissent à chaud ; 7° dans l'eau elle a peu d'odeur, mais hors de ce liquide elle en acquiert une fort repoussante ; 8° elle devient inodore par sa dessiccation à l'étuve ; après quoi elle prend un aspect corné et se trouve réduite de $\frac{1}{10}$ de son poids ; 9° l'acide chlorhydrique, en décolorant la glairine, prend lui-même une teinte jaune due à la formation d'un persel de fer, ce qui démontre que la glairine contient du fer en combinaison. L'iode la colore en rouge briqueté.

La glairidine diffère de la glairine en ce qu'elle est naturellement grise au lieu d'être blanche ; qu'elle reste inodore même au contact de l'air ; qu'elle se dessèche sous l'influence de cet agent ; qu'elle n'est pas décolorée par les acides ou le chlore ; qu'elle n'est verdie ni à chaud ni à froid par les alcalis ; qu'elle ne devient pas cornée par dessiccation, mais friable ; qu'elle contient des traces d'iode.

Cette matière se produit à l'époque du mélange des eaux étrangères avec les eaux sulfureuses.

Quand on sort la glairine de l'eau où elle s'est formée et qu'on la met à égoutter sur un filtre, la première eau qui passe est un peu blanche et laisse déposer, au bout de trois ou quatre jours, des paillettes d'un beau violet, fortement irisées. Ce nouveau corps est la zoïodine, substance inodore, insipide, inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau, que les acides rougissent et que les alcalis brunissent. Par la calcination elle donne une odeur de corne brûlée.

Il est bon de dire que l'on a reconnu dans des analyses de terres diverses (marnes, dolomies, chaux carbonatée, etc.), un produit organique analogue à la glairine, d'où il résulterait que cette substance existerait aussi dans le règne minéral.

304. — Sur l'émulsine et sa composition ; par M. Bull (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXIX, p. 145).

L'émulsine a été préparée de la manière suivante :

Après avoir écrasé les amandes douces et retiré l'huile par expression, on triture le tourteau avec 3 fois son poids d'eau, de manière à faire une émulsion ; les deux tiers de l'eau doivent être employés à la première opération, l'autre tiers est destiné à la se-

conde. On exprime chaque fois le résidu et on expose l'émulsion, dans un vase couvert, à une température de 20 à 25° C.

Après un repos de 12 heures, elle se sépare en 2 parties. La plus légère constitue à peu près le cinquième du tout; c'est un coagulum. La partie la plus lourde est un liquide jaunâtre qui ne précipite plus par l'acide acétique au bout de 3 jours. Avec l'alcool elle produit un précipité soluble dans l'eau. Ce précipité est de l'émulsine impure.

Avant de la précipiter par l'alcool on peut d'abord verser de l'acide acétique jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de trouble, ce n'est qu'alors qu'on ajoute environ 2 fois son volume d'alcool à 85 pour 100. Cependant l'auteur s'est assuré que le traitement par l'acide acétique peut être supprimé sans inconvénient, l'alcool étant sans action sur les substances précipitables par l'acide acétique.

Bien lavée avec de l'alcool et séchée à l'air, l'émulsine est une substance gommeuse, friable, d'une couleur rougeâtre, inodore et sans saveur déterminée. Pour qu'elle se dissolve dans l'eau, il faut d'abord la faire digérer pendant longtemps avec elle ou la triturer dans ce liquide. Elle abandonne alors un résidu insoluble, riche en substance organique, phosphate de chaux et de magnésie. Quoique épuisé par l'eau distillée, ce résidu donne toujours avec l'amygdaline de l'essence d'amandes amères et de l'acide cyanhydrique.

Les substances organiques et inorganiques qui composent ce résidu s'y trouvent en proportions très-variables. Dans quatre dosages, M. Bull a obtenu

de 56 à 80 pour 100 de substance organique
et de 44 à 20 pour 100 de sels.

Quand on lave le précipité d'émulsine avec de l'alcool, de manière à éliminer les parties solubles, puis avec de l'alcool absolu pour enlever l'eau et qu'on la fait sécher dans le vide sur de l'acide sulfurique, l'émulsine est très-blanche, opaque et beaucoup plus soluble que précédemment.

Une condition à observer pour obtenir un beau produit c'est de ne jamais préparer plus de 8 grammes à la fois, de débarasser le précipité de son alcool en le comprimant dans des doubles de papier à filtrer et de l'étendre en couches très-minces sur des plaques de porcelaine, quand on veut le faire sécher dans le vide.

500 grammes d'amandes fournissent environ 6 grammes d'émulsine.

L'émulsine colorée peut être rendue incolore, quand, mise en dissolution dans l'eau et précipitée par l'alcool on la fait sécher dans le vide.

La présence de l'alcool et de l'acide acétique s'opposent entièrement à la réaction caractéristique qu'elle produit avec l'amygdaline.

L'émulsine possède une réaction acide. C'est, selon l'auteur, à cette acidité que tient la présence constante des phosphates dans l'émulsion d'amandes.

Quand on neutralise par la chaux une émulsion pareille, on obtient toujours la réaction particulière avec l'amygdaline, mais le liquide a cessé d'être précipitable par l'alcool et il ne renferme plus d'acide phosphorique.

L'ammoniaque se comporte comme l'eau de chaux; il est vrai que l'alcool produit dans la liqueur un léger trouble. Quand on abandonne à lui-même le liquide ainsi neutralisé, il répand une mauvaise odeur au bout de quelques jours, en abandonnant un dépôt blanc, mais il ne devient plus acide.

A 36° C. la dissolution aqueuse de l'émulsine se trouble pour devenir laiteuse vers 45°; à 90° elle laisse déposer un précipité grenu; le liquide filtré continue à abandonner un précipité floconneux toutes les fois qu'on le fait bouillir, mais les flocons disparaissent par le refroidissement.

Le précipité grenu qui se forme en premier lieu constitue à peu près le dixième du poids de l'émulsion employée. Il est très-blanc, se transforme facilement en une poudre fine et abondante de 50 à 60 pour 100 de cendres formées de phosphate de chaux et de magnésie. La substance organique du dépôt renferme de l'azote; l'auteur n'a pu y constater la présence du soufre.

Il résulte de là *que l'émulsine ne se coagule pas*, comme on l'avait admis jusqu'ici; cette prétendue coagulation est une décomposition. Ce qui le prouve encore, c'est que le liquide filtré renferme deux substances différentes, l'une précipitable par l'alcool concentré, et une autre qui reste en dissolution.

Lavée avec de l'alcool et de l'éther, la substance précipitable se présente en masse blanche, opaque, élastique et contient des phosphates en quantités variables, de 18 à 35 pour 100. Elle diffère considérablement de l'émulsine sous le rapport de l'azote qui est à l'acide carbonique comme 1 à 12.

En présence de l'acétate de plomb cette substance se décompose en deux autres, dont l'une renferme du soufre.

Au contraire, l'émulsine qui n'a pas été bouillie avec de l'eau est précipitée entièrement par l'acétate neutre de plomb ; le liquide filtré ne donne pas la moindre réaction avec l'amygdaline, tandis que cette réaction est manifeste avec le précipité plombique.

Ce dernier fait a déjà été observé par Ortloff. M. Bull conteste la propriété de l'émulsine de se colorer en rouge par la teinture d'iode, fait avancé par Robiquet ; la teinture d'iode produit un précipité brunâtre.

En abandonnant à l'air une dissolution aqueuse d'émulsine, elle se trouble, abandonne des bulles de gaz et donne, avec l'acétate de plomb, un abondant précipité ; mais elle n'est plus troublée par l'acide acétique, cependant elle conserve pendant longtemps encore la propriété de réagir avec l'amygdaline.

L'émulsine fraîchement précipitée, puis redissoute dans l'eau, n'est pas troublée par l'acétate de plomb ; au contraire, l'émulsine, préalablement séchée, donne, avec cet acétate, un magma épais qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, produit une liqueur qui abandonne une masse azotée, gommeuse, après qu'on l'a évaporée.

M. Bull a également examiné le précipité qui se forme quand on verse de l'acide acétique dans la dissolution obtenue avec les amandes douces ; après l'avoir lavé avec de l'eau il le fit bouillir dans l'alcool, puis dans l'éther afin de le débarrasser de l'huile adhérente. Ainsi purifié, ce précipité constituait une poudre fine, légère, rougeâtre, formant avec les alcalis une dissolution qui se décomposait à l'ébullition. L'alcool ne précipite pas cette dissolution.

Ce précipité est insoluble dans l'acide acétique faible, mais il se dissout en partie dans l'acide concentré. Il renferme du soufre et de l'azote, brûle avec une flamme fuligineuse et laisse une petite quantité de cendre à réaction alcaline.

Avec l'acide chlorhydrique concentré, il forme une dissolution rose dont la couleur se fonce au bout de quelques jours. Avec l'acide sulfurique il devient gélatineux et noircit enfin en dégageant de l'acide sulfureux.

Cette matière renferme le carbone et l'hydrogène dans les mêmes proportions que la légumine des amandes (l'amandine) de M. Dumas, mais elle contient 16,75 pour 100 d'azote, ce qui l'éloigne beau-

coup de ce corps, dont il diffère, de plus, par la manière dont il se comporte envers l'acide acétique.

La liqueur alcoolique dans laquelle l'émulsine s'est déposée renferme encore du lactate de magnésie et un acide libre que l'auteur croit être de l'acide lactique; il a en effet obtenu des aiguilles prismatiques en neutralisant cet acide par du carbonate de zinc.

Après s'être assuré que les amandes douces renferment du glucose, M. Bull a cherché à déterminer la nature de l'acide qui se forme pendant la fermentation de l'émulsion d'amandes douces : le coagulum fut séparé et on n'opéra que sur la partie liquide qui fut séparée par filtration ; son acidité augmenta incessamment. Au bout de six jours, elle développa une odeur désagréable et se recouvrit d'une pellicule blanche, en même temps la réaction acide s'affaiblit à vue d'œil. On soumit donc le tout à la distillation et on obtint une eau aromatique dont l'odeur rappelait l'eau de rose. Cette eau contenait un peu d'alcool et un acide particulier qui donne avec la baryte un sel cristallisé en aiguilles.

Le manque de matières a empêché l'auteur d'examiner cet acide.

Les nombreuses analyses que M. Bull a faites avec l'émulsion le conduisent à la formule

$$C^9AzH^9O^6$$

et à

$$10(C^9AzH^9O^6)+S$$

si l'on fait intervenir le soufre.

Les expériences ont été faites avec des produits provenant de différentes préparations.

305. — Sur la légumine; par M. Loewenberg (*Annalen der Physik und Chemie,* t. LXXVIII, p. 327).

Les différentes observations que M. Loewenberg a faites sur la légumine, observations dont nous allons parler plus en détail, conduisent aux conclusions qui suivent :

1° La légumine des pois, telle qu'elle a été examinée jusqu'à ce ce jour, est un mélange de légumine et d'albumine quand elle a été lavée à l'eau froide; lavée, au contraire, à l'eau chaude, elle n'est plus qu'un produit de décomposition de la légumine, produit mêlé d'albumine.

2° Pour séparer la légumine de l'albumine, on fait dissoudre le mélange dans de l'ammoniaque, on chasse ensuite l'excès d'ammoniaque par évaporation, on ajoute du sel marin en faisant coaguler à l'aide de la chaleur, on sépare le coagulum par la filtration, on précipite la liqueur filtrée par de l'acide acétique et on lave d'abord à l'eau froide, puis à l'alcool et à l'éther bouillants.

3° La légumine ainsi obtenue est insoluble dans l'eau froide; quand on la fait bouillir dans ce liquide, elle se décompose en deux corps, l'un soluble dans l'eau et l'autre insoluble.

4° L'acide acétique précipite la légumine qui se dissout dans un excès de cet acide.

5° A côté de la légumine et de l'albumine, une infusion de pois contient encore une matière précipitable par l'acide acétique et insoluble dans un excès de réactif. Le précipité se dissout dans l'eau pure; avec l'ammoniaque aqueuse il forme une dissolution qui précipite quand on la fait bouillir avec le sel marin.

Quand on fait digérer de la farine de pois avec de l'eau froide, on obtient au bout de quelques heures un liquide difficile à filtrer et entrant très-vite en fermentation, ce qu'on cherche à éviter en mettant des morceaux de glace dans le liquide. Ce dernier se coagule rapidement quand on fait bouillir, et le liquide filtré est encore susceptible de précipiter au contact de l'acide acétique.

Si avant de faire coaguler on ajoute de l'acide acétique, on observe un précipité plus abondant, et on a beau neutraliser ensuite par l'ammoniaque et faire chauffer, il ne se produit plus alors qu'un précipité insignifiant, d'où il résulte que la substance, précipitable par l'acide acétique et qu'on a appelée *légumine*, est un mélange d'au moins deux corps, l'albumine et la légumine proprement dite.

Indépendamment de ces deux matières, le précipité en renferme une troisième qu'on sépare aisément de celles-ci, soit par l'eau qui la dissout, soit par l'acide acétique dans lequel elle est insoluble.

Ce composé insoluble paraît se produire toutes les fois qu'on fait bouillir la légumine pure dans l'eau; du moins on obtient dans ces circonstances une matière qui offre tous les caractères de la précédente.

Préparée ainsi qu'on l'a dit plus haut et purifiée par des lavages à l'eau froide, à l'alcool bouillant et à l'éther, la légumine s'est montrée exempte d'acide sulfurique, de phosphore et d'acide phospho-

rique ; à l'aide de l'analyse élémentaire, l'auteur a constaté que cette substance renferme :

Carbone	53,89
Hydrogène	7,25
Soufre	0,30

Bouillie longtemps avec de l'eau, puis lavée à l'eau froide, elle a donné les résultats :

Carbone	50,26	51,12
Hydrogène	6,83	7,36

Les eaux de lavage de cette préparation ont été précipitées par l'acide acétique ; ce précipité a donné le nombre :

Carbone	54,70
Hydrogène	7,11

Les propriétés que M. Loewenberg a établies expliquent les résultats contradictoires que les différents chimistes ont obtenus avec la légumine.

La substance albuminoïde extraite des amandes douces se comporte en tout comme la légumine et fournit les mêmes produits sous l'influence de l'eau chaude.

Cependant la légumine des amandes diffère de celle des pois en ce que sa dissolution ammoniacale ou même l'émulsion des amandes peut être évaporée à l'air sans que la légumine devienne insoluble, tandis qu'il s'opère une séparation incomplète quand on fait évaporer l'infusion de pois.

Si on élimine par l'ébullition l'albumine contenue dans l'émulsion d'amandes et qu'on verse de l'eau froide, on obtient à l'aide de l'acide acétique un précipité dont la composition est celle de la légumine qui a été bouillie avec de l'eau.

306. — Recherches de la légumine dans les farines ; par M. Leménant des Chénais (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. V, p. 157).

L'auteur conseille de traiter la farine suspecte, par un peu d'eau tiède et d'en former une pâte dont on extrait le gluten par le procédé ordinaire ; il ajoute ensuite aux eaux qui ont servi à laver et à

mélanger la pâte, de l'ammoniaque qui dissout la légumine; autrement l'insolubilité de celle-ci pourrait l'entraîner dans le dépôt de fécule. Après avoir abandonné la liqueur ammoniacale au repos, il la filtre et ajoute un acide minéral étendu qui précipite la légumine.

La légumine précipitée peut être recueillie sur un filtre, séchée et dosée.

Sur 100 grammes de farine, 90 centigrammes de légumine indiqueront un mélange de 5 pour 100 de farine de haricot ou de toute autre légumineuse.

Le précipité de légumine que l'on fait bouillir dans un creuset ou dans une cuiller d'argent, communique à la liqueur une teinte jaune vert due à la chlorophylle.

307. — Recherches chimiques sur l'écorce du cail-cédra; par M. E. Caventou (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 673, et *Journal de Pharmacie et de Chimie,* 3e série, t. XVI, p. 355).

Sur la côte du Sénégal on emploie l'écorce du cail-cédra comme fébrifuge. Cet arbre d'un jet très-vigoureux orne les bords de la Gambie et les bas-fonds de la presqu'île du Cap Vert; il appartient à la famille des méliacées.

M. E. Caventou désigne sous le nom de cail-cédra le principe amer que contient l'écorce.

Après avoir indiqué le mode d'extraction, il se borne à représenter cette substance comme une résine jaunâtre, peu soluble dans l'eau, non cristalline, très-amère, un peu aromatique, plus soluble dans l'eau qui renferme des sels, et assez soluble dans l'alcool.

Le cail-cédra se combinerait aux alcalis et aux bases, à la manière des résines acides, bien que par lui-même il n'agisse aucunement sur les papiers réactifs.

308. — Procédé pour l'essai des opiums; par M. Guilliermond (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 417).

Pour remplacer la méthode suivie jusqu'à ce jour dans l'essai des opiums, et qui est fort longue et très-compliquée, on prend 15 grammes de l'opium à examiner; après l'avoir coupé sur différents points, on le délaye dans un mortier avec 60 grammes d'alcool à 71° C., et on le reçoit sur un linge pour en séparer la teinture :

on exprime le marc, on le reprend avec 40 grammes de nouvel alcool au même degré, et on réunit les teintures dans un flacon à large ouverture dans lequel on a eu le soin de peser 4 grammes d'ammoniaque. Douze heures après, la morphine s'est éliminée d'elle-même, accompagnée d'une quantité plus ou moins grande de narcotine, la morphine tapissant les parois intérieures du récipient de cristaux colorés, assez gros et d'un toucher graveleux, la narcotine se trouvant cristallisée en petites aiguilles nacrées blanches et fort légères. On lave ces cristaux sur un filtre ou sur un linge avec de l'eau, afin de les débarrasser du méconate d'ammoniaque qu'ils renferment. Puis on peut séparer la narcotine de la morphine par la décantation dans l'eau, qui n'enlève que la narcotine plus légère.

M. Mialhe a modifié cette méthode de séparation, et il préfère recourir à l'emploi de cinq ou six lavages avec 4 à 5 grammes d'éther. Ces lavages, pratiqués par saturation sur les cristaux préalablement pulvérisés, laissent la morphine, qu'il faut ensuite sécher et peser.

309. — Sur la composition des graines du lierre; par M. Posselt (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXIX, p. 62).

Ces graines renferment : 1° une substance azotée analogue à l'émulsine; 2° un peu de graisse; 3° deux acides particuliers; 4° du sucre et un peu de pectine; 5° des sels.

La graisse se compose d'oléine et d'un corps gras solide qui se saponifie difficilement. L'acide gras qu'il produit est blanc et cristallin. Il se dissout aisément dans l'alcool chaud dans lequel il cristallise en lames nacrées. Après plusieurs cristallisations, son point de fusion est demeuré constant; M. Posselt fixe ce point à 30° C.

Cet acide se pulvérise facilement et il fond à la température de la main; il décompose les carbonates avec effervescence.

L'alcool extrait de ces graines donne un acide particulier, cristallisé, l'*acide hédérique,* que l'auteur a obtenu pur par hasard. Cet acide se présente en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau et dans l'éther qui précipite leurs dissolutions alcooliques.

L'acide hédérique est dénué d'odeur, mais il possède la saveur caractéristique du lierre. Il décompose les carbonates avec effervescence, et constitue des sels gélatineux généralement insolubles

dans l'eau, mais solubles dans l'alcool. Son sel d'argent se dépose en cristaux dans sa dissolution alcoolique.

L'acide hédérique renferme 5,4 pour 100 d'eau de cristallisation qu'il perd à 100°. Il est infusible, mais se décompose facilement à chaud en développant une odeur empyreumatique toute particulière. Il se dissout dans l'acide sulfurique et la dissolution se colore en pourpre.

Cet acide est toujours accompagné d'un autre acide qui y adhère intimement. Ce dernier est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Cependant ces graines épuisées par l'éther et l'alcool en contiennent encore beaucoup.

Avec les alcalis il forme des sels jaunes, solubles dans l'eau. Il réduit facilement le nitrate d'argent et le protoxyde de mercure. Il précipite en jaune les sels de baryte et de plomb; il n'agit ni sur les dissolutions de gélatine ni sur celles des sulfates de fer. Le sulfate de cuivre en est précipité avec une couleur verte.

310. — Analyse des glands, suivie de considérations sur la présence du sucre de lait dans les graines des végétaux; par M. Braconnot (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 392).

Ce sont les fruits du *quercus racemosa* et du *sessiliflora,* que M. Braconnot a analysés; en même temps qu'il déterminait leur composition chimique, il a cherché, mais inutilement, à les priver de cette saveur acerbe qui les empêche d'entrer dans l'alimentation de l'homme, au même titre que les glands doux qui ont le même débit que la châtaigne dans les marchés de l'Espagne, du Portugal et de plusieurs points de l'Algérie.

Un fait très-intéressant, qui ressort de l'examen chimique, c'est que le gland contient du sucre de lait. M. Braconnot rappelle que M. Winkler a trouvé le même principe dans les œufs d'oiseaux : il rapproche ensuite les fonctions chimiques des œufs et des graines: « Depuis longtemps, dit-il, les anatomistes avaient remarqué que la plantule tient aux lobes ou cotylédons par deux maîtres vaisseaux, qui y jettent une multitude de ramifications, et qu'ils ont été très-bien nommés *vaisseaux mammaires*, parce qu'ils versent dans le corps de la radicule la liqueur laiteuse préparée par les mains de la nature pour y opérer le premier développement.

« C'est avec autant de raison que les mêmes observateurs ont

comparé à des mamelles ces cotylédons où l'embryon sommeille comme dans une sorte de berceau. »

La composition de ces glands, nouvellement recueillis, peut s'exprimer ainsi :

Eau	31,80
Amidon	36,94
Lignine	1,90
Matière animale (légumine) combiné avec le tannin	15,82
Matière extractiforme	5,00
Sucre incristallisable	7,00
Sucre de lait (lactine), quantité indéterminée	»
Huile fixe	3,27
Acide citrique, quantité indéterminée	»
Potasse	0,38
Sulfate de potasse	0,19
Chlorure de potassium	0,01
Phosphate de potasse	0,05
» de chaux	0,27
Silice et oxyde de fer	traces

Nous nous bornerions à ce résumé de l'analyse, s'il s'agissait de tout autre expérimentateur que M. Braconnot ; mais cet habile et honorable chimiste semble avoir donné ici, dans une exposition très-succincte, un modèle des méthodes qu'il a si persévéramment appliquées à l'étude de l'organisme des plantes. Sans doute, quelques points de ces méthodes ont été perfectionnés et des méthodes nouvelles ont surgi, mais, pour le soin et la conscience, nul chimiste ne surpassera M. Braconnot, et ses travaux resteront, pour la plupart, comme autant de points de repère auxquels il faudra revenir plus tard, quand on voudra pénétrer plus avant.

Aussi, nous reproduisons textuellement tous les détails analytiques.

« 100 grammes de glands récents, préalablement privés de leur enveloppe extérieure, afin de mettre à nu les cotylédons, ont perdu, par la dessiccation, 31^{gr},8 d'humidité. J'ai pilé la même quantité de ces fruits, toujours à l'état frais, dans un mortier de marbre, en y

ajoutant successivement une petite quantité d'eau, pour les réduire en une bouillie homogène. Celle-ci, lavée sur un tamis de soie, sous un léger filet du même liquide, a fourni d'abord une liqueur brunâtre, sucrée, astringente, laquelle, mise à part, s'est éclaircie par le repos, en laissant déposer de l'amidon. En continuant les lavages, il en est résulté un second liquide, qui, après avoir laissé déposer tout l'amidon, qu'il retenait en suspension, est resté trouble et n'a pu s'éclaircir de lui-même, que lorsque la fermentation y a développé un léger excès d'acide. Voici quelles sont ses réactions : les acides, l'eau de chaux, l'eau de baryte, l'alcool y produisent des précipités et la liqueur devient limpide et incolore.

« Le précipité formé par l'acide sulfurique très-affaibli, recueilli sur un filtre et bien lavé, est d'un jaune fauve, insipide au goût, mais il s'aigrit étant renfermé dans un flacon bouché. Mis en contact avec le sulfate ferrique, il prend une couleur noire foncé. Desséché il brûle avec beaucoup de flamme, due à une matière grasse et laisse un charbon qui résiste à une chaleur rouge longtemps soutenue.

« Soumis à la distillation, il fournit un produit ammoniacal rappelant au bleu le papier de tournesol, et faisant à peine effervescence avec un acide, tandis que cette effervescence devient, au contraire, très-vive, si le précipité a été distillé avec de la potasse. Brûlé sur une lame d'argent, il y laisse des taches noires qui paraissent dues à la présence du soufre. Le même précipité, dans son état hydraté, chauffé avec de l'acide chlorhydrique, se concrète en une masse dure, brunâtre, analogue à celle qui résulte de la combinaison du tannin avec la gélatine. Le liquide acide, séparé de cette masse, étant saturé par l'ammoniaque, produit un précipité floconneux, lequel se redissout en partie dans un léger excès d'acide acétique affaibli, et paraît avoir les caractères de la légumine ou de la caséine.

« D'où il résulte que le précipité produit par l'acide sulfurique dans le liquide trouble dont je viens de parler, était formé, en grande partie, d'une matière azotée combinée au tannin. J'estime que la quantité de cette combinaison, telle que je l'ai obtenue, peut être évaluée à $15^{gr},82$. Au surplus, quoiqu'on ignore le mode d'arrangement des principes qui constituent les glands, il me paraît très-probable que la matière azotée ne s'y trouve point unie au tannin, qui semble être enfermé dans des réservoirs particuliers. L'amidon obtenu pesait $32^{gr},69$; il avait une couleur fauve, qui indiquait son impureté ;

en effet, étant mis en ébullition avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, celui-ci a dissous 30^{gr},08 d'amidon, et laissé un résidu du poids de 2^{gr},61, lequel a fourni à la distillation un produit ammoniacal. Il était composé d'une matière azotée, combinée au tannin, et d'un peu de ligneux. Quant au résidu resté sur le tamis, provenant du lavage des glands, il pesait, après sa dessiccation, 11^{gr},31. L'acide sulfurique bouillant lui a enlevée 6^{gr},86 d'amidon.

« Il est resté une matière insoluble, laquelle desséchée pesait 4^{gr},45. Mise en ébullition avec de l'eau fortement alcalisée avec de la soude, cette matière s'est dissoute en partie et a laissé 1^{gr},90 de lignine. L'acide chlorhydrique, versé dans la liqueur brune qui en est résultée, y a produit un précipité, lequel, bien lavé, rougissait le papier de tournesol. Desséché, il pesait 2^{gr},32, et a fourni à la distillation un produit ammoniacal. Il contenait, en effet, une matière azotée combinée au tannin, semblable à celle que j'ai déjà indiquée. Le liquide sucré, astringent, provenant du premier lavage des glands, et débarrassé de l'amidon, retenait les parties solubles de ces fruits. A l'aide de la chaleur, un peu de chaux éteinte en a précipité tout le tannin, encore uni à une petite quantité de matière azotée. La liqueur filtrée et évaporée en consistance de miel, a été abandonnée pendant près d'un an. Au bout de ce temps, j'ai vu avec surprise qu'il s'y était formé des cristaux durs, sablonneux, mélangés d'un sel terreux très-divisé.

« Le tout étant délayé avec un peu d'alcool affaibli, a été fortement exprimé à travers une toile, dans laquelle sont restés les cristaux grenus et le sel terreux. Je les examinerai dans un instant.

« Le liquide sirupeux qui en est résulté contenait du sucre incristallisable et une matière extractiforme. Réduit par l'évaporation, puis étendu d'eau mélangée d'un peu de levure, il a fermenté en produisant une petite quantité d'alcool. La liqueur filtrée et évaporée a laissé la matière extractiforme, dont le poids s'élevait à 5 grammes. Celle-ci attire l'humidité de l'air. Elle est insoluble dans l'alcool; sa saveur n'est point désagréable et se rapproche un peu de celle des noix. La dissolution dans l'eau ne produit aucun changement avec le sulfate ferrique, ni avec l'acide tannique; mais elle est précipitée par l'acétate de plomb. Au reste, elle retient de la potasse et un peu de chaux, sans doute à l'état de combinaison avec un acide végétal; distillée avec de l'acide nitrique, elle laisse pour résidu du bioxalate de potasse, de l'oxalate de chaux, une matière jaune amère,

mais sans aucun indice d'acide mucique. Le sucre incristallisable peut être séparé de cette matière, ainsi que du tannin, en ajoutant à l'eau de lavage des glands de l'acétate de plomb. Il en résulte un précipité abondant et une liqueur presque entièrement décolorée, laquelle, privée du plomb qu'elle retient, par l'acide sulfhydrique, fournit par l'évaporation une sorte de mélasse d'une saveur très-franchement sucrée. Son poids était de 7 grammes.

« Je reviens aux cristaux grenus et au sel terreux dont j'ai parlé ci-dessus. Lavés avec un peu d'alcool très-affaibli, et fortement comprimés dans du papier gris, ils étaient assez blancs.

« Traités par l'eau bouillante, les cristaux grenus s'y sont dissous, à l'exception du sel terreux, lequel séparé par le filtre, a été mis de côté pour être examiné plus tard.

« La dissolution évaporée convenablement n'a pas tardé à fournir des cristaux en parallélipipèdes demi-transparents, inaltérables à l'air, durs, croquant sous la dent, d'une saveur légèrement sucrée, comme terreuse. Ces cristaux, sur lesquels l'alcool concentré n'a point d'action, se dissolvent dans huit à dix fois leur poids d'eau froide. Chauffés légèrement et avec précaution, ils fondent sans se décomposer et laissent après le refroidissement une masse solide, demi-transparente et incolore. A une température plus élevée, cette matière jaunit, répand une odeur de caramel et se convertit en une substance extractiforme, très-soluble dans l'eau. Enfin, exposée à une chaleur encore plus forte, elle se charbonne et brûle sans laisser de résidu. La même matière cristalline, dissoute dans l'eau mélangée d'un peu de levure, n'est point susceptible d'éprouver la fermentation alcoolique. Ainsi qu'on le voit, cette matière se comporte comme le sucre de lait. Il ne m'en restait plus qu'une très-petite quantité, et je dois dire que, l'ayant traitée avec de l'acide nitrique, elle ne m'a point fourni d'acide mucique; mais ce caractère négatif me semble d'autant moins important que l'acide mucique n'est point produit avec toutes les gommes.

« Il serait donc possible que la lactine du gland ne différât que légèrement de celle du lait des mammifères, à peu près, par exemple, comme la légumine diffère de la caséine.

« Le sel terreux insoluble dans l'eau, séparé du sucre de lait, était très-blanc, et pesait $0^{gr},1$.

« Décomposé par un peu d'acide sulfurique affaibli, il en est résulté un acide végétal et du sulfate de chaux. Ce dernier a été sé-

paré par un peu d'alcool. Rapproché en consistance sirupeuse, cet acide était presque incolore; et cependant, il n'a cristallisé qu'avec beaucoup de difficulté. Sa saveur est très-acide. Sa dissolution dans l'eau n'est point troublée par l'azotate de plomb. Il produit avec l'acétate de plomb un précipité blanc abondant, sur lequel l'acide acétique a peu d'action, mais qui se dissout entièrement dans l'acide nitrique affaibli. Versé en petite quantité dans l'eau de baryte, il y forme un précipité blanc abondant qui disparaît par un excès du même acide. Il ne trouble point l'eau de chaux au moment du mélange; ce n'est que vingt-quatre heures après qu'il se rassemble en un léger précipité.

« D'après les caractères que je viens d'indiquer, l'acide dont il s'agit me paraît être de l'acide citrique.

« Il était, à ce qu'il paraît, uni, du moins en partie, à la potasse dans les glands.

« J'ai déjà indiqué une matière grasse dans les glands; afin de pouvoir en déterminer la quantité, 5 grammes de ceux-ci, écorcés, desséchés et pulvérisés, ont été traités par l'éther dans un petit appareil à déplacement, consistant dans un tube de verre effilé par un bout, et fermé par un bouchon à l'autre extrémité. La liqueur, provenant de ces lavages, ne contenait aucune trace de tannin; évaporée, elle a laissé une huile limpide, incolore, analogue à celle du pavot. Son poids était de $0^{gr},24$ ou $3^{gr},27$ pour 100 des glands frais.

« 50 grammes de glands préalablement desséchés et privés de leur enveloppe extérieure ont été brûlés dans une capsule de platine. Ils ont laissé après l'action d'une chaleur soutenue pendant longtemps une cendre grisâtre du poids de $0^{gr},80$. Elle a fourni à l'eau une matière alcaline, laquelle fortement desséchée pesait $0^{gr},60$. Saturée préalablement avec de l'acide acétique, elle a produit avec le nitrate de baryte, un précipité de sulfate de baryte du poids de $0^{gr},19$, correspondant à $0^{gr},142$ de sulfate de potasse. Dans la liqueur séparée du sulfate de baryte, et préalablement acidulée avec de l'acide nitrique, l'azotate d'argent a produit un petit précipité dont le poids ne s'élevait pas au delà de $0^{gr},01$; la liqueur, privée par l'acide chlorhydrique de l'excès d'argent qu'elle retenait, puis sursaturée avec de l'ammoniaque dans un vase bouché, a produit un précipité de phosphate de baryte, qui, fortement desséché, pesait $0^{gr},05$, équivalant à $0^{gr},037$ de

phosphate de potasse. Pour apprécier la nature des alcalis fixes contenus dans la même liqueur, je l'ai débarassée de la baryte par le carbonate d'ammoniaque ; après quoi elle a laissé par l'évaporation et la calcination un résidu salin, lequel, traité par l'acide tartrique, a produit beaucoup de bitartrate de potasse, et avec de l'antimoniate de potasse, de légers indices de la présence de la soude. Si des $0^{gr},6$ du résidu alcalin provenant du lavage des cendres, on soustrait les sels qui y étaient mélangés, il restera pour le carbonate de potasse $0^{gr},415$, qui représentent $0^{gr},28$ de potasse.

« La portion de la cendre insoluble dans l'eau, du poids de $0^{gr},2$, ne s'est point sensiblement dissoute dans l'acide acétique ; elle était formée, presque en totalité, de phosphate de chaux, ne retenant que des traces de silice et d'oxyde de fer.

« Cette composition de la partie insoluble dans l'eau de la cendre des glands paraîtra remarquable, surtout si l'on se rappelle que M. Berthier a trouvé dans l'écorce de chêne une grande quantité de carbonate de chaux et d'oxyde de manganèse, et pas la plus petite trace d'acide phosphorique. »

311. — Sur la composition du bois de sapin blanc; par M. Sacc (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXV, p. 218).

Dans un travail où M. Sacc examine l'action de l'acide nitrique sur le sapin, on trouve une analyse très-détaillée de ce bois (*abies pectinata*).

Il renferme d'abord :

Ligneux anhydre	61,99
Eau	38,01

Son incinération, qui se fait sans peine, laisse en centièmes : 0,55 de matières fixes.

Les cendres de bois brut contiennent :

Acide silicique	10,86
» sulfurique	1,28
» phosphorique	3,55
Chlore	0,12
Oxyde ferrique	2,60
» manganeux	2,64

Oxyde magnésique	3,99
» calcique	58,65
» potassique	2,31
» sodique	13,97

Ce bois paraît très-riche en principes azotés; toutefois, M. Sacc n'en a pas déterminé l'azote; il y trouve pour éléments organiques, déduction faite des cendres :

Carbone	47,91
Hydrogène	6,46
Oxygène et azote	45,63

312. — Analyse de l'hyraceum capense; par M. Reichel (*Archiv der Pharmacie,* t. CIX, p. 40).

L'*hyraceum* est l'urine desséchée d'une variété de blaireau, l'*hyrax capensis.* Cette substance, usitée en médecine, se présente en masse brune analogue à l'opium. Son odeur rappelle à la fois l'urine et le musc, sa saveur est amère et un peu astringente. Chauffé, il se ramollit, se gonfle ensuite, laisse dégager des vapeurs irritantes, possédant l'odeur de l'ammoniaque et de l'acide benzoïque.

D'après l'analyse que M. Reichel a faite de cette substance, 100 parties renferment :

Huile essentielle épaisse	0,66
Graisse jaune	0,25
Castorine	0,16
Ammoniaque	1,66
Urée	2,17
Albumine	0,08
Acide urique	0,83
» benzoïque	1,50
» hippurique	3,16
Résine	1,75
Substance extractive	22,50
Acide mélanique	4,16
Chaux	2,81
Magnésie	2,60
Potasse	22,50
Soude	15,43

Acide sulfurique	0,50
» chlorhydrique	1,31
» silicique	1,25
Eau	5,33
Fibres et poils	0,35
Acide carbonique et perte	8,97

313. — Analyse des graines de pavot blanc; par M. Sacc (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXVII, p. 473).

Le pavot blanc dont les graines sont fortement oléagineuses entre dans la grande culture.

Les graines analysées par M. Sacc étaient très-pures et très-blanches; elles avaient été récoltées en 18?8, dans une terre calcaire argileuse, de couleur brune; elles provenaient de plantes vigoureuses.

24 kilogrammes de graines ont donné 10^{kil},500 d'huile très pure et ont laissé un tourteau sec de 12^{kil},773, de sorte que les 24^{kil} de graines peuvent d'abord être décomposés ainsi :

	Kilog.	En centièmes.
Huile	10,500	43,73
Tourteau sec	12,773	53,22
Eau contenue dans les graines	0,727	3,05

Quant au tourteau brut de la même graine, tel qu'on le retire d'une presse à coins, il perd par sa dessiccation dans un courant d'acide carbonique, à +100°, une quantité d'eau qui est en moyenne de 15,99 pour 100.

L'air altérerait fortement le tourteau, au moment où on le dessèche, et l'acide carbonique s'imprègne d'une odeur fade et désagréable, qui rappelle l'huile de pavot. L'huile dégage la même odeur, dans les mêmes circonstances, mais sans se colorer au moment.

Le tourteau sec, épuisé par l'éther, laisse un résidu qui, après sa dessiccation, représente 76,235 pour 100 du poids primitif. L'éther a dissous 23,76 de matières grasses ou solubles; mais par l'évaporation de cette dissolution éthérée, on ne retrouve que 17,305 de matière grasse fixe.

Le tourteau sec, analysé par l'éther, donne donc :

Substances insolubles dans l'éther...	76,2353
Huile grasse....................	17,3055
Substances volatiles.............	6,4592

M. Sacc a vainement cherché à découvrir les alcalis organiques de l'opium dans la solution éthérée : il en conclut que le tourteau n'est nullement malsain et il s'explique ainsi son emploi, en Suisse et en Allemagne, à la confection de gâteaux assez bons et fort nourrissants.

Après le traitement par l'éther, M. Sacc a encore épuisé le résidu en le faisant digérer, à une douce chaleur, avec dix fois son poids d'eau, aiguisée par de l'acide sulfurique ; à ce traitement, a succédé celui d'une dissolution faible de soude caustique. En désignant les matières enlevées par l'acide sulfurique dilué sous le nom de *composés protéiques*, et celles que la lessive de soude entraîne sous le nom de *composés pectiques*, M. Sacc résume ainsi son analyse, abstraction faite de l'eau hygroscopique qui s'élevait, comme on l'a vu plus haut, à 3,05 environ pour 100 :

Huile grasse déterminée directement.	45,1166
» grasse extraite par l'éther, matières odorantes et colorantes.....	9,4979
Substances volatiles.............	3,5450
Composés pectiques.............	23,2636
» protéiques	12,6448
Ligneux.....................	5,9321

Après cette première analyse, qui montre toute la valeur alimentaire de la graine et toute sa richesse en produits utilisables, M. Sacc enregistre plusieurs résultats de l'analyse élémentaire.

Il a pris son point de départ dans la graine séchée, par un courant d'acide carbonique, à +100°. Cette première perte d'eau varie suivant l'exposition de la graine de 3,68 pour 100 à 6,86.

La graine fournit ensuite à l'analyse élémentaire :

	En centièmes.
Carbone........................	62,23
Hydrogène......................	9,20
Azote, sels, oxygène, etc............	28,57

L'azote dosé par le procédé de MM. Will et Warentrapp a été de 3,59 pour 100. Mais M. Sacc fait observer ici que les graines contiennent certainement de l'ammoniaque sous la forme de combinaisons plus ou moins intimes, parce que 1° il suffit de les broyer avec de la soude caustique pour que l'ammoniaque se dégage ; 2° l'évaluation de l'azote basée sur la proportion des produits protéiques ne représente pas la moitié de celui que fournit l'analyse élémentaire.

M. Sacc aurait pu ajouter que la méthode qu'il a employée devait être, ici en particulier, infidèle et tout à fait insuffisante.

Le tourteau brut a donné à la combustion :

Carbone	47,74
Hydrogène	6,76
Différence	45,50
En azote	5,97 0/0

Le tourteau purifié par l'éther contenait :

Carbone	42,27
Hydrogène	6,04
Différence	51,69
En azote	7,64 0/0

L'huile filtrée, à l'abri de l'air, au sortir de la presse, était jaune, très-claire, presque inodore, peu visqueuse et douée d'une saveur âcre analogue à celle de l'huile de noix ; son poids ne variait pas lorsqu'on la soumettait à un courant d'acide carbonique à + 100°.

Elle a fourni :

Carbone	76,62
Hydrogène	11,63
Oxygène	11,74

Détermination des cendres.

Les graines laissent	5,39 0/0 de cendres
Le tourteau sec	10,58
» épuisé par l'éther	13,20

Les cendres retirées de la calcination du tourteau sec, ne conte-

naient ni fer, ni manganèse, ni aluminium, ni chlore; elles avaient pour composition en centièmes

Acide silicique	4,84
» sulfurique	1,99
» phosphorique	37,81
Oxyde magnésique	4,33
» calcique	28,08
» sodique	4,47
» potassique	0,82
Acide carbonique (par différence)	17,66

M. Sacc termine par une discussion fort intéressante, dans laquelle il contrôle les résultats de l'analyse immédiate par ceux de la combustion.

314. — Sur la composition du blé; par M. E. Péligot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXVIII, p. 182, et *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXIX, p. 5). — **Remarques sur le travail de M. Péligot;** par M. E. Millon (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXVIII, p. 264).

Le travail de M. Péligot contient un excellent tableau analytique où l'on trouvera les données les plus sûres que l'on possède en ce moment sur la composition des principales espèces de blé.

M. Péligot a pris le soin de donner en outre des indications détaillées sur les procédés d'analyse qu'il a mis en usage : c'est une précaution devenue indispensable dans les recherches de cette nature. Les chimistes qui la négligeront sont menacés de tomber dans des discussions inextricables, sans profit pour la science et pleines d'ennui pour le lecteur.

Voici d'abord le tableau fourni par M. Péligot; nous reproduisons ensuite le résumé qu'il a fourni lui-même sur les méthodes d'analyse.

Analyse des blés.

100 DE BLÉ moulu CONTIENNENT :	N° 1. Blé blanc de Flandre.	N° 2. Hardy white.	N° 3. Tou-elle blanche de Provence.	N° 4. Blé Polish d'Odessa.	N° 5. Blé hérisson.	N° 6. Poulard roux.	N° 7. Poulard bleu conique année moyenne	N° 8. Poulard bleu conique annéetr.-sèche	N° 9. Mitadin du midi.	N° 10. Blé de Pologne.	N° 11. Blé venant de la Hongrie.	N° 12. Blé d'Égypte.	N° 13. Blé d'Espagne.	N° 14. Blé de Tangarock.
Eau	14,6	13,6	14,6	15,2	13,2	13,9	14,4	13,2	13,5	13,2	14,5	13,5	15,2	14,8
Matières grasses	1,0	1,1	1,3	1,5	1,2	1,0	1,0	1,2	1,1	1,5	1,1	1,1	1,8	1,9
Matières azotées insolubles dans l'eau	8,3	10,5	8,1	12,7	10,0	8,7	13,8	16,7	14,4	19,8	11,8	19,1	8,9	12,2
Matières solubles (albumine)	2,4	2,0	1,8	1,6	1,7	1,9	1,8	1,4	1,6	1,7	1,6	1,5	1,8	1,4
Matières solubles non azotées (dextrine)	9,2	10,5	8,1	6,3	6,8	7,8	7,2	5,9	6,4	6,8	5,4	6,0	7,3	7,9
Amidon	62,7	60,8	66,1	61,3	67,1	66,7	58,4	59,7	59,7	55,1	65,6	58,8	63,6	57,9
Cellulose	1,8	1,5	»	»	»	»	1,5	»	1,4	»	»	»	»	2,3
Sels	»	»	»	1,4	»	»	1,9	1,9	1,7	1,9	»	»	1,4	1,6

N° 1. Blé blanc de Flandre, dit blasé, récolté aux environs de Vienne (Isère), en 1841. De la collection de M. Osc. Leclerc Thouin.

N° 2. Blé d'origine écossaise très blanc, cultivé par Vilmorin, à Verrières, depuis 1839. Ce blé a été récolté en 1843.

N° 3. Blé très-tendre, très blanc, récolté en 1842.

N° 4. Blé mêlé venant de la Pologne russe ; il m'a été donné par M. P. Darblay.

N° 5. Blé tendre semé en mars 1842.

N° 6. Blé demi-glacé, récolté en 1840, dans le département de la Loire-Inférieure.

N° 7. Blé demi-glacé, récolté à Verrières, en 1844, par M. L. Vilmorin.

N° 8. Blé demi-glacé, le même de la récolte de 1846. Ces deux blés ont été obtenus dans des terrains de même nature et dans les mêmes conditions de fumure.

N° 9. Blé demi-glacé, cultivé aux environs d'Avignon.

N° 10. Blé très-dur, à grains très-allongés, originaire de l'Afrique septentrionale. Des cultures de M. L. Vilmorin, à Verrières, récolté en 1844.

N° 11. Blé que j'ai rapporté de Vienne, en Autriche, en 1845. C'est le blé que l'on emploie pour la confection du pain, à Vienne; il vient de la province de Banat, en Hongrie.

N° 12. Blé à petits grains rouges, inégaux et racornis.

N° 13. Blé donné par M. Darblay, comme étant très-commun sur le marché de Paris. C'est un mélange de blé tendre et de blé dur.

N° 14. Blé très-dur donné par M. Darblay, comme étant également très-abondant à Paris.

Nota. La cellulose et les cendres sont à déduire de l'amidon pour les blés n°s 3, 5, 6, 11 et 12 ; la cellulose est à déduire pour les blés n°s 4, 8, 10 et 13.

« *Détermination de l'eau contenue dans le froment.* — Elle a été faite en desséchant dans l'étuve à l'huile de M. Gay-Lussac 5 à 10 grammes de blé immédiatement après qu'il a été moulu.

« La matière, chauffée à 110° a été pesée à plusieurs reprises jusqu'à ce que son poids restât constant. Contrairement à l'opinion généralement admise, je n'ai pas trouvé plus d'eau dans les blés tendres que dans les blés durs.

« *Matière grasse.* — J'ai apporté un très-grand soin au dosage de la matière grasse contenue dans le blé ; il a été fait en traitant le blé par l'éther, tantôt dans l'excellent appareil à distillation continue qu'on doit à M. Payen, tantôt dans des tubes fermés par un bout à la lampe d'émailleur et par l'autre avec un bouchon en verre usé à l'émeri.

« L'éther que l'on emploie à la détermination de la matière grasse contenue dans les produits de la nature du blé, doit être rectifié et surtout parfaitement privé d'eau : ces produits doivent être également très-secs. Cette double précaution est très-importante à observer ; en la négligeant, on s'expose à commettre, dans cette opération en apparence si simple, des erreurs considérables. Lorsqu'on traite en effet du blé non desséché par l'éther ordinaire, on sépare non-seulement la matière grasse, mais en même temps une certaine quantité de matières qui se dissolvent dans l'eau qui est fournie tant par le blé que par l'éther même.

« *Substances solubles dans l'eau.* — Au nombre des substances que les céréales abandonnent quand on les traite par l'eau, on a rangé, jusque dans ces derniers temps, le sucre ou plutôt le glucose. La théorie de la fermentation panaire s'accommode très-bien de l'existence du sucre dans la farine ; car on admet que c'est sous l'influence de la transformation de ce sucre en alcool et en acide carbonique, que celle-ci lève, quand elle est mise en pâte avec de l'eau et de la levure de bière. D'après les expériences qui sont mentionnées dans mon travail, le blé ne contient pas de glucose.

« En même temps que l'on dissout la dextrine contenue dans la farine, ce liquide sépare une matière azotée qui présente tous les caractères de l'albumine. La proportion de cette matière a été déterminée en dosant l'azote contenu dans le résidu évaporé et desséché ; on a admis que cette matière azotée, ainsi que toutes celles que renferme le blé, contient 16 pour 100 d'azote.

« *Matières azotées insolubles.* — Le seul procédé exact pour dé-

terminer la proportion si importante à connaître des substances qui, avec la matière grasse, composent le gluten, est celui qui consiste à calculer la proportion des matières azotées d'après la quantité d'azote qu'elles fournissent, soit à l'état de gaz, soit sous forme d'ammoniaque.

« D'après les motifs que j'énumère dans mon Mémoire, je considère le dosage de l'azote, sous cette dernière forme, comme étant plus exact que le dosage par l'ancien procédé, au moins pour les substances qui, comme le blé, ne contiennent que quelques centièmes d'azote. J'ai comparé les résultats qu'on déduit de la détermination des matières azotées par cette méthode à ceux qui sont fournis par l'extraction directe du gluten, faite en malaxant la farine sous un filet d'eau. Ces résultats s'écartent assez peu les uns des autres quand on opère dans de bonnes conditions, quoique le gluten qu'on obtient ainsi retienne de l'amidon et la matière grasse du blé, en même temps que l'amidon, qui est entraîné par l'eau, contient du gluten. La matière grasse, qui est en très-petite quantité dans la farine, joue, cependant, un rôle essentiel dans la préparation du gluten et aussi probablement, dans celle du pain ; car, j'ai constaté qu'en traitant par l'eau, avec tous les soins habituels, de la farine dépouillée de sa matière grasse au moyen de l'éther la pâte se délaye en totalité sous forme d'une émulsion savonneuse, ne laissant dans la main de l'opérateur aucune portion de gluten.

« *Amidon.* — J'ai cherché à déterminer l'amidon contenu dans le blé, par deux méthodes : 1° en transformant l'amidon en sucre au moyen de l'acide sulfurique très-dilué; 2° en opérant la même transformation à l'aide de la diastase. On commence par dépouiller le blé de sa matière grasse et de ses produits solubles dans l'eau, et on pèse les résidus desséchés qui proviennent de ces opérations; la perte représente la proportion d'amidon.

« La première de ces méthodes donne des résultats assez exacts, lorsqu'on a soin d'arrêter l'opération aussitôt après que l'amidon a disparu; si, au contraire, on la prolonge, une petite quantité de matière azotée devient soluble, et, par suite, le dosage de l'amidon se trouve trop élevé. L'emploi de la diastase présente l'inconvénient contraire ; quand la liqueur ne bleuit plus par l'iode, la masse insoluble contient encore de l'amidon, qu'on ne parvient pas à lui enlever entièrement. Ayant, d'ailleurs, dosé tous les autres principes du blé, j'ai pu établir, par différence, à défaut d'un procédé

tout à fait satisfaisant, la proportion d'amidon qu'il contient, proportion, qui, en moyenne, ne dépasse pas 62 pour 100. Ce résultat s'écarte notablement de celui qui a été obtenu par d'autres chimistes, notamment par M. Rossignon, qui a trouvé dans le blé, d'après un travail qui est analysé dans le savant cours d'agriculture de M. de Gasparin, de 78 à 87,5 d'amidon.

« *Sels minéraux et cellulose.* — La proportion des sels minéraux varie dans le blé entre 1,5 et 2 pour 100. Je reviendrai sur le dosage de ces sels, dosage qui offre de sérieuses difficultés.

« La cellulose a été déterminée en mettant le blé en contact pendant vingt-quatre heures avec de l'acide sulfurique à 6 équivalents d'eau. La pâte qu'on obtient offre une coloration violette qui provient, je crois, de l'altération de la matière grasse. On chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à ce que le liquide acide ne se trouble plus par l'addition de l'eau, on lave sur un filtre cette cellulose, d'abord avec de l'eau chaude, ensuite avec une dissolution de potasse bouillante, puis avec de l'alcool, de l'éther, etc. Examinée au microscope, elle ne paraît nullement altérée. J'ai trouvé que le blé en contenait en moyenne seulement 1,5 pour 100.

« Ainsi que M. Millon l'a annoncé dernièrement à l'Académie, le son contient aussi beaucoup moins de cellulose qu'on ne supposait : la moyenne de mes analyses donne 8 de cellulose pour 100 de son. »

En terminant son travail, M. Péligot avait paru élever des doutes sur l'importance qu'il y aurait à utiliser pour l'alimentation de l'homme une substance aussi essentiellement alimentaire que le son. Comme cette conclusion avait été formellement prise par M. Millon à la suite d'un travail tout à la fois chimique et économique sur le blé, la farine et le son, ce dernier chimiste a cru devoir répondre immédiatement à la communication académique de M. Péligot. Dans la publication complète de son mémoire, M. Péligot a donné des développements à son opinion : il paraît moins éloigné de celle qui a été émise par M. Millon, et toute la dissidence semble se résumer en ceci, que M. Péligot attribue à la matière grasse, qui existe en proportion assez notable dans le son, une influence fâcheuse sur le travail de la panification, tandis que M. Millon assure que le pain bis, dans lequel on laisse tout le son après l'avoir finement remoulu, se fabrique bien et présente des qualités irréprochables.

315. — Sur la composition du topinambour; par MM. Payen, Poinsot et Féry (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XVI, p. 434).

Les auteurs ont voulu apprécier exactement la composition du topinambour et déterminer l'influence que peut avoir le phosphate ammoniaco-magnésien appliqué comme engrais.

Ce sel s'est montré très-favorable au développement de la plante; il a en outre élevé dans les cendres la proportion d'acide phosphorique, ainsi qu'on en peut juger par la comparaison suivante :

	Analyse des cendres de topinambours fumés avec du phosphate ammoniaco-magnésien.	Analyse des cendres de topinambours achetés à la halle.	
Silice	2,0	6,95	33,80
Carbonate de chaux	4,12	10,23	
» de magnésie	1,94		
Phosphate de chaux et de magnésie	33,59	16,62	
Alumine	1,44		
Chlorure de potassium	8,36	10,75	66,20
Sulfate de potasse	11,16	10,66	
Phosphate de potasse	28,40	8,45	
Carbonate de potasse et traces de soude	8,93	36,34	

Quant à la composition du tubercule, elle peut se représenter ainsi :

Eau	76,04
Glucose et autres matières sucrées	14,70
Albumine et deux autres matières azotées	3,12
Cellulose	1,50
Inuline	1,86
Acide pectique	0,92
Pectine	0,37
Matières grasses et traces d'huile essentielle	0,20
Sels... Phosphate de chaux et de magnésie, phosphate de potasse, sulfate de potasse, chlorure de potassium, citrate de potasse, malate de potasse et de chaux, traces de soude	1,29

316. — Composition de plusieurs substances alimentaires; par M. Payen (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3ᵉ série, t. XVI, p. 279).

DÉSIGNATION des SUBSTANCES.	EAU pour 100.	CENDRES pour 100 de matières normales.	CENDRES pour 100 de matières sèches.	AZOTE pour 100 de matières normales.	AZOTE pour 100 de matières sèches.	AZOTE pour 100 de matières organiques	MATIÈRES GRASSES pour 100 de matières normales.	MATIÈRES GRASSES pour 100 de matières sèches.
Œuf	74,67	»	5,29	2,18	8,62	9,10	10,43	40,00
Racine de Psoralea esculenta	»	1,67	»	0,63	»	»	»	»
Bière de Strasbourg pour un litre contenant 0,04 d'alcool pur	extr. 48,44	»	3,93	0,81 / »	»	»	»	»
Betterave entière	»	»	6,08	2,26	1,11	»	»	»
Blé d'Amérique importé en 1847	0,82	2,62	5,21	0,73	»	»	»	»
Pruneaux (matière charnue)	12,99	»	4,04	0,53	6,00	6,30	»	»
Marrons	54,21	»	3,20	0,50	1,17	1,21	»	»
Châtaignes	48,06	»	»	»	0,96	0,99	»	»
Pain de Mettray	»	»	»	»	1,67	»	»	»
Igname venue de l'Inde, analysée à l'état frais	79,64	1,11	5,50	0,29	1,46	1,54	»	»

Graine de lin	7,11	3,93	4,24	3,09	3,33	3,47	38,00	»
Figues commerciales du midi	21,43	»	4,37	0,94	1,21	1,26	»	»
Pain de munition (de la manutention du quai de Billy)	41,07	»	1,40	1,218	2,067	2,096	»	»
Pain de Paris	41,21	»	1,43	1,249	2,126	2,156	»	»
Choux pommés	89,87	»	10,89	»	2,42	2,72	»	»
Farine de blé d'Amérique importé en 1847	11,05	»	»	»	2,10	»	1,46	»
Farine d'igname de l'Inde	15,50	»	3,6	1,003	1,187	1,23	»	»
Farine de patate douce de l'Inde	12,77	»	2,20	0,668	0,765	0,782	»	»
Fromage de Brie	53,99	5,63	12,08	2,39	5,14	5,85	24,83	53,29
» de Neufchâtel	61,87	4,25	11,17	2,28	5,99	6,07	18,74	49,15
» de Marolles	40,07	5,93	9,91	3,73	6,24	6,92	28,73	47,95
» de Roquefort	26,53	4,45	6,06	5,07	6,91	7,35	32,31	43,99
» de Hollande	41,41	6,21	10,61	4,10	7,01	7,84	25,06	42,78
» de Gruyères	32,05	4,79	7,05	5,40	7,96	8,56	28,40	41,81
» de Chester	30,39	4,78	6,88	5,56	8,00	8,59	25,48	36,61
» de Parmesan	30,31	7,09	10,18	5,48	7,87	8,76	21,68	31,12

317. — Sur la composition des tubercules de l'apios tuberosa; par M. Payen (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 189).

M. Trécul, voyageur du Muséum d'histoire naturelle dans l'Amérique du Nord, a trouvé, dans l'État du Missouri et notamment à Neosho, village osage sur le Neosho, une plante qu'il a reconnue pour l'apios tuberosa, et dont les tubercules, très-farineux et un peu sucrés, étaient fort nutritifs.

Parmi ces tubercules, quelques-uns avaient la grosseur de la moitié du poing, bien qu'ils fussent encore dans leur période d'accroissement.

Leur composition indique une plante alimentaire d'une grande richesse, ainsi qu'on peut en juger par la comparaison suivante faite avec la pomme de terre patraque jaune.

Analyses comparées.

	Pomme de terre patraque jaune.	Apios tuberosa.
Substance sèche	25,6	42,4
Eau	74,4	57,6
Matières azotées	1,7	4,5
Substances grasses	0,1	0,8
Fécule amylacée, dextrine, matière sucrée et substances analogues, acide pectique, etc.	21,2	33,55
Cellulose (épiderme compris)	1,5	1,3
Matières minérales	1,1	2,25

Ainsi, comparativement avec les pommes de terre, les tubercules d'apios analysés, contiennent plus du double de matière azotée, huit fois plus de substance grasse; en somme, au delà d'une fois et demie de substances solides (organiques et minérales). Les proportions des matières sucrées et autres solubles sont au moins trois fois plus abondantes dans les tubercules d'apios que dans les pommes de terre.

318. — Mémoire sur le café; par M. Payen (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 108).

L'auteur reproduit le travail qu'il a publié en 1846 (voir *Annuaire de Chimie*, 1847, p. 573). Il nous est impossible de découvrir, dans

cette seconde édition, aucun changement apporté à la première; M. Payen n'y tient même aucun compte des critiques et des rectifications qui ont été adressées : il paraît d'ailleurs les ignorer.

319. — Des falsifications des farines; par M. Lecanu (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* 3e série, t. XV, p. 241).

Dans un article très-développé, M. Lecanu s'attache surtout à caractériser nettement la présence de la fécule de pomme de terre et celle des semences de légumineuses. Il résume et discute tous les procédés et tous les faits signalés jusqu'ici; il y ajoute, dans le cours de cet examen des remarques fort intéressantes auxquelles on devra recourir dans le cas d'une étude spéciale, et surtout lorsqu'on devra, comme expert, porter la responsabilité d'une décision.

A l'égard de *la fécule de pomme de terre*, M. Lecanu indique quelques modifications essentielles du procédé opératoire de M. Boland.

Il forme, avec 40 parties de farine et 100 parties d'eau, une pâte homogène qu'il malaxe sous un filet d'eau pour en séparer le gluten; il recueille les eaux de lavage, les agite et passe le liquide trouble sur un tamis de soie qui retient les débris de gluten.

Le liquide est ensuite introduit dans un vase conique d'où on le décante dès qu'il s'est fait un dépôt notable et avant même que l'eau qui surnage se soit éclaircie. On reprend le dépôt, on le délaye dans une nouvelle quantité d'eau qui est ensuite décantée, et l'on répète cinq à six fois les mêmes manipulations, toujours sur le dépôt qui se forme le premier.

Le dépôt le plus lourd arrive à ne contenir que les plus gros globules de fécule.

A l'œil nu, mieux encore à l'œil armé d'une loupe, il présentera l'éclat, le brillant, le grenu des plus belles cassonades de betterave; au microscope, il laissera distinctement apercevoir des globules semblables, par leurs volumes et par leurs formes à ceux que l'auteur représente dans son mémoire fig. 1, page 243.

Au contact de l'eau de potasse à 1 et mieux à 1,25 de potasse pour 100 d'eau, sans que d'ailleurs ils paraissent éprouver d'autres altérations, ils montrent pour la plupart, sur un point quelconque de leurs surfaces, une ouverture circulaire d'un très-petit diamètre, parfois remplacée par une petite croix.

Délayés dans un verre de montre avec environ trente fois leur

poids d'eau de potasse à 1,75 pour 100, ils donneront naissance à une gelée homogène d'une transparence parfaite, à une véritable glaire que fera disparaître l'addition d'une plus grande quantité de véhicule.

A son tour, cette gelée étendue en couche mince à la surface d'une plaque en verre, puis légèrement imprégnée d'eau iodée aiguisée d'acide chlorhydrique, présentera des vessies colorées en bleu d'un diamètre égal à cinq ou six fois au moins celui des globules primitifs; on pourrait retrouver ainsi, dans les farines de blé, un centième de leur poids de fécule de pomme de terre.

A l'égard de la farine des légumineuses, M. Lecanu signale comme caractères principaux toujours absents de la farine de blé :

1° Le tissu cellulaire réticulé à mailles hexagonales ;

2° Les globules de fécule à cicatrice linéaire ou cruciale, lorsqu'ils sont humectés par l'eau ;

3° La présence de la légumine, dont M. Lecanu signale aussi la plus grande solubilité dans l'ammoniaque, qui peut rendre la liqueur visqueuse si elle n'est pas assez étendue.

M. Lecanu ajoute en terminant :

« D'après M. Donny, les haricots, les pois et les lentilles ne communiquent pas aux farines la faculté de se colorer sous l'influence successive de l'acide azotique et de l'ammoniaque ainsi que le font les féveroles et les vesces; comme aussi, d'après mes observations le résidu cellulaire du traitement au bain-marie, par l'acide chlorhydrique étendu de trois ou quatre fois son volume d'eau est incolore s'il provient des farines de blé, de haricots, de pois; fortement coloré en rouge lie de vin, s'il provient des féveroles, des vesces, des lentilles; au besoin, on pourrait reconnaître si la fraude s'est faite au moyen des haricots ou des pois, des féveroles ou des vesces, ou encore des lentilles. Je dois ajouter que l'existence des fentes simples ou doubles dont il a été parlé, ne saurait suffire à caractériser les globules d'amidon des semences de légumineuses.

« Déjà, en effet, je les ai retrouvées sur les globules du seigle, pour lequel elles deviendront un caractère d'autant plus précieux, qu'on n'a guère, jusqu'à ce jour, saisi entre la farine de seigle et la farine de blé d'autres différences que celles qui résultent de l'odeur, de la saveur particulière du premier, de l'absence de plasticité, de la couleur brune, de la moindre proportion du gluten qu'il contient.

« Le procédé que je viens d'indiquer, permettra de retrouver dans les farines de blé, une très-minime quantité de farine de légumineuses. »

320. — Sur la rhubarbe; par M. Garot (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 681).

L'auteur a conclu de ses recherches:

1° Qu'en traitant les différentes rhubarbes par l'acide azotique on obtient pour résidu non attaqué par l'acide une matière particulière du poids de 8 à 10 pour 100 pour les rhubarbes indigènes, et de 15 à 20 pour 100 pour les rhubarbes exotiques.

2° Que cette matière, à laquelle il propose de donner le nom d'érythrose (du verbe grec Ἐρυθραίνω, rougir,) qui est jaune lorsqu'elle provient des rhubarbes indigènes, et de couleur orange pour les rhubarbes exotiques, est presque entièrement soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui fournissent, par l'évaporation, de l'acide rhabarbarique ou érythrose, forme des composés rouges ou amaranthes, susceptibles d'application, soit aux arts, soit à la pharmacie.

3° Que l'érythrosate de potasse possède, pour colorer l'alcool ou tout autre liquide non acide, une puissance colorante six fois plus forte que la cochenille, et que le rose obtenu est plus franc, plus vif et aussi stable.

4° Que l'érythrosate d'ammoniaque, après évaporation de l'excès d'alcali, possède les mêmes propriétés qne celui de potasse et que sa force colorante est au moins quatre fois plus forte; qu'il peut en outre être employé comme encre rouge avec autant d'avantage que celle faite avec la cochenille ou le carmin.

5° Que la parfumerie pourra se servir très-utilement de cet érythrosate pour colorer en rose soit les savons transparents, soit ceux de toilette dit de Windsor (jusqu'à présent ces derniers ne sont guère colorés qu'avec le vermillon).

6° Que les érythrosates de potasse ou d'ammoniaque des différentes rhubarbes, par rapport à leur force colorante doivent être classés dans l'ordre suivant:

Rhubarbe de Moscovie,
— de Chine,
— indigène;

7° Que la puissance colorante de l'érythrose des rhubarbes exo-

tiques, étant au moins trois fois plus forte que celle des rhubarbes indigènes, on aura par ce seul caractère un moyen facile de reconnaître leur origine, si surtout, agissant comparativement, on tient compte en même temps du produit d'érythrose, qui est de 15 à 20 pour 100 et de couleur orange pour les rhubarbes exotiques, de 8 à 10 pour 100, et de couleur jaune pour les rhubarbes indigènes.

Ces résultats n'ajoutent pas grand'chose à nos connaissances sur la rhubarbe ; ce sujet a été traité plus scientifiquement il y a quelques années ; on peut s'en assurer dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 358, et dans celui de 1849, p. 579.

321. — Action de l'acide phosphorique sur la cholestérine; par M. Zwenger (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 347).

L'acide phosphorique concentré attaque faiblement la cholestérine et fournit des produits analogues à ceux que la cholestérine forme sous l'influence de l'acide sulfurique ; ce sont des hydrogènes carbonés bien définis, mais qui diffèrent complétement par les propriétés physiques, de ceux qui se sont formés sous l'influence de l'acide sulfurique.

En évaporant un mélange formé de 1 partie de cholestérine et de 6 à 8 parties d'acide phosphorique concentré, la cholestérine perd son aspect cristallin ; quand la température est arrivée à 137°, point de fusion de cette substance, la décomposition devient complète ; il faut éviter de pousser la température au delà de cette limite, ou de maintenir la fusion trop longtemps, sinon il se forme des produits secondaires.

Le résultat de la décomposition est une masse blanche, pâteuse, qui se sépare presque entièrement quand on verse de l'eau dans le mélange ; cette masse est formée de deux hydrogènes carbonés dont l'un a reçu de M. Zwenger le nom de *cholestérone* α, l'autre celui de *cholestérine* β.

Cholestérone α. Pour extraire ce carbure de la masse pâteuse en question, on le fait bouillir avec de l'alcool, après toutefois, l'avoir lavé avec de l'eau. La dissolution alcoolique abandonne par le refroidissement, des aiguilles rhomboïdales de cholestérone α que l'on obtient pur après plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Ces cristaux fondent à 68° ; à une température plus élevée le liquide fondu se volatilise presque sans décomposition, et le produit de la distillation se prend en masse au bout de quelque temps.

Le chlore attaque vivement la cholestérone α; l'acide nitrique et l'acide sulfurique la décomposent également. L'alcool, l'éther, les huiles grasses la dissolvent abondamment; son odeur est nulle ainsi que sa saveur.

M. Zwenger n'a pas construit de formule; il s'est borné à faire l'analyse de ce carbure. Une moyenne de 3 expériences a donné les nombres suivants:

Carbone	87,70
Hydrogène	12,12

Cholestérone β. Ce carbure est contenu dans le résidu des traitements par l'alcool; on fait bouillir ce résidu avec l'éther dans lequel il se dissout d'autant mieux qu'il y a, en présence, une plus grande quantité d'une substance résineuse qui se forme en même temps que les deux carbures.

Après son refroidissement, la liqueur éthérée laisse déposer une masse cristalline blanche de cholestérone β, que l'on purifie en la faisant bouillir avec de l'alcool et la faisant cristalliser dans l'éther.

Insoluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther, cet hydrogène carboné se dissout facilement dans les huiles grasses éthérées. Il cristallise en aiguilles blanches, soyeuses, enchevêtrées: son point de fusion est situé à 175°; il ne se volatilise qu'en se décomposant; il est attaquable par le chlore, les acides nitrique et sulfurique.

D'après une moyenne de 2 analyses, 100 parties de ce carbure renferment

Carbone	87,70
Hydrogène	12,04

Il en est donc de ces deux carbures comme de ceux formés sous l'influence de l'acide sulfurique (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 454).

Quant à la substance résineuse qui accompagne ces deux carbures et qui augmente si l'on n'opère pas avec précaution, M. Zwenger la considère comme un corps analogue au *cholestériline* α.

322. — Solubilité de la gutta-percha; par M. Knut (*Revue scientifique*, t. XXXV, p. 431).

La gutta-percha se dissout dans les liquides suivants :

Le chloroforme, le sulfure de carbone, les essences rectifiées de

térébenthine, de résine, de goudron et de gutta-percha. Ordinairement les dissolutions possèdent une couleur rougeâtre et ne se clarifient que quand on les fait passer à travers du papier ou de la mousseline.

La dissolution est toujours composée dans la proportion de :

1 partie de gutta-percha
16 parties de liquide.

L'alcool précipite la gutta-percha ainsi dissoute; quand on a opéré avec une dissolution de chloroforme ou de sulfure de carbone, la gutta-percha précipitée possède ses propriétés primitives; mais quand elle a été séparée de sa dissolution dans l'essence de térébenthine ou dans d'autres hydrogènes carbonés, elle retient une partie du dissolvant avec une opiniâtreté telle qu'il est impossible de l'en débarrasser sans la décomposer partiellement.

En ajoutant à une dissolution de gutta-percha dans le chloroforme deux ou trois parties d'éther et en chauffant légèrement, la résine se dépose en poudre blanche qui, lavée avec de l'alcool et desséchée se présente sous la forme d'une masse spongieuse et ressemble beaucoup à la moelle de sureau.

Si, avant que le précipité se soit formé, on verse un peu de dissolutionsur une plaque de verre, il reste une pellicule fine, blanche, qui ressemble à de la peau de gants de la plus fine qualité.

Quand on chauffe cette pellicule, elle perd son aspect pour devenir transparente. La cause de ce changement d'état doit être attribuée au froid produit à la suite de l'évaporation de l'éther contenu dans la dissolution.

Le résidu du traitement de la gutta-percha par les divers dissolvants consiste en matières terreuses, en fibres et en substance colorante soluble dans l'eau et susceptible d'être précipitée de sa dissolution par l'alcool.

Soumise à la distillation sèche, la gutta-percha fournit les mêmes produits empyreumatiques que le caoutchouc.

323. — Nouveaux procedés pour travailler le caoutchouc et la gutta-percha (*Revue scientifique,* t. XXXV, p. 404).

On sait que le caoutchouc est très-impressionnable aux changements de température; la chaleur le détruit et il durcit au froid;

tout récemment, M. Hancock est parvenu à le rendre insensible à ces influences, en l'unissant au soufre.

« Le procédé par conversion consiste à exposer le caoutchouc à un mélange de sulfure de carbone et de chlorure de soufre ; par ce procédé, le caoutchouc n'est pénétré qu'à la surface ; on ne peut donc pas se servir de ces moyens quand on a à opérer sur de grandes masses de matières.

« Le procédé par sulfuration ou vulcanisation a été inventé par M. Hancock ; cet industriel a observé qu'en plongeant le caoutchouc dans du soufre en fusion à différentes températures, le caoutchouc absorbe le soufre, se colore en noir et acquiert finalement la consistance de la corne.

« On peut encore communiquer au caoutchouc cette propriété, en le pétrissant avec du soufre et exposant ensuite le tout à une température de 70° R., ou encore, en faisant dissoudre le caoutchouc dans de l'essence de térébenthine préalablement saturée de soufre.

« Les propriétés du caoutchouc ainsi modifié sont les suivantes :

« 1° Il conserve son élasticité à toutes les températures, tandis que la substance non modifiée est dure et rigide à 3° $\frac{1}{2}$ R.

« 2° Le caoutchouc vulcanisé est inattaquable par les dissolvants ordinaires, tels que sulfure de carbone, pétrole, essence de térébenthine.

« 3° Il s'oppose, à un haut degré, à la compression. Ainsi, un boulet de canon se brisa en éclats après avoir été chassé sur un bloc de caoutchouc vulcanisé qui fut à peine entamé.

« Le caoutchouc ainsi modifié sert à fabriquer des ressorts pour serrures, etc. ; il se prête aux ornementations les plus compliquées ; on en fait des vases imperméables, des bouteilles pour conserver l'éther, par exemple. Il sert encore à confectionner des écritoires.

« C'est avec une couche de cette substance qu'on protége les fils métalliques contre l'action corrosive des eaux de mer, et par conséquent il pourra servir pour les fils destinés à établir une communication galvanique entre la France et l'Angleterre.

« C'est pour cette raison que le caoutchouc soufré se prêtera à la confection des tubes aspirateurs pour les cloches à plongeur mieux que ne le fait le canevas, qui a servi jusqu'ici, et qui ne résiste pas longtemps à l'action de l'eau de mer.

« Mais l'application la plus utile paraît être celle qu'on fait aux chemins de fer. Si l'on fixe le caoutchouc entre la bande et le brancard,

les bandes ne montrent pas la moindre trace de pression. Des ressorts de caoutchouc soufré ne se rompent jamais, même sous les secousses les plus violentes.

« Aux procédés que nous venons de donner nous joindrons ceux pour lesquels M. Alexandre Parkes, de Birmingham, a obtenu un brevet.

« On prend :

Sulfure de carbone..............	40 parties
Chlorure de soufre...............	1 »

« On fait le mélange dans un vase de grès, et l'on y plonge le caoutchouc réduit en feuilles ; on le laisse dans le liquide plus ou moins de temps, suivant son épaisseur. Une feuille de $\frac{1}{16}$ de pouce d'épaisseur est suffisamment modifiée au bout d'une ou de deux minutes.

« Si les feuilles sont très-épaisses, il faut prendre un peu moins de chlorure de soufre, pour que ce dernier agisse plus lentement sur la masse, car M. Parkes a trouvé qu'une forte dissolution altère la surface du caoutchouc quand cette matière y séjourne.

« Après que le caoutchouc a été retiré de la composition, on le suspend dans une chambre chauffée à 21° R. ; quand le dissolvant est évaporé on lave à grande eau, ou l'on fait bouillir dans une lessive caustique préparée de la manière suivante :

Potasse ou soude caustique.....	500 grammes
Eau.........................	10 kilogr.

« On y fait bouillir le caoutchouc pendant une heure ; après cela, on fait sécher, et l'opération est terminée.

« Pour modifier le caoutchouc par la voie sèche, on prend :

Caoutchouc................	4 à 5 kilogr.
Chlorure de soufre..........	500 grammes.

« On mélange bien dans la machine à pétrir ; le temps nécessaire à cette opération dépend de la vitesse de la machine et de la masse employée ; il faut donc, de temps à autre, en détacher quelques lanières et essayer si l'élasticité s'est suffisamment développée. Quand la modification est opérée, on retire la masse et on la comprime dans une forme encore chaude.

« M. Parkes procède de la même manière pour modifier la gutta-percha, avec cette différence qu'il emploie un peu moins de chlorure de soufre.

« On peut aussi traiter de cette manière un mélange de caoutchouc et de gutta-percha.

« Le mélange ci-dessus formé d'un dissolvant et d'un liquide modifiant peut être incorporé aux dissolutions de caoutchouc, et sa dissolution peut être étendue sur le cuir, la soie et autres tissus.

« En portant cette dissolution à différentes reprises sur de l'étoffe apprêtée, on peut, après la dessiccation, enlever ces couches et obtenir des feuilles de caoutchouc soufré de différentes épaisseurs.

« On obtient un autre dissolvant du caoutchouc et de la gutta-percha, en faisant arriver du gaz sulfureux sur du camphre pulvérisé; le camphre se liquéfie. Ce dissolvant peut remplacer le sulfure de carbone, et il peut servir pour dissoudre différentes résines.

« Voici encore un procédé pour vulcaniser le caoutchouc :

« On suspend des feuilles de caoutchouc dans une chambre de plomb ou de fer dont les parois intérieures sont recouvertes d'une couche de gomme laque ; puis on y fait arriver pendant une heure un mélange de :

Gaz sulfureux................	10 volumes
Chlore......................	1 »

et renfermant de la vapeur de perchlorure de carbone ou d'un autre dissolvant, pour ramollir le caoutchouc et faciliter l'action du mélange gazeux.

« Ce procédé ne vaut pas les précédents.

« M. Parkes combine différentes substances avec le caoutchouc ou son mélange avec la gutta-percha ; ainsi des substances fibreuses, telles que du coton, du lin, de la laine, des copeaux, de la poudre de liége, du bronze, des oxydes métalliques, etc.

« Après cela on modifie ces compositions par l'un ou l'autre des procédés ci-dessus.

« Les objets en caoutchouc ou en gutta-percha sont ensuite embellis par différentes couleurs que l'on applique après avoir recouvert l'objet d'un fond coloré ; puis on les imprime avec des plaques gravées ou avec des cylindres.

Manipulation du caoutchouc modifié.

« Le caoutchouc et la gutta-percha modifiés, ainsi que nous l'avons dit, ne se dissolvent plus et ne se laissent plus travailler aussi facilement qu'avant leur modification, et on obtient toujours des résidus considérables.

« Pour mettre ces résidus en état de servir de nouveau, on les traite de la manière suivante :

« On prend :

Résidus....................	4 ou 5 kilogr.
Chlorhydrate de chaux	10 »

« On fait bouillir jusqu'à ce qu'à l'aide d'un petit essai on s'aperçoive que les morceaux du résidu se réunissent facilement. On retire ensuite du bain, et on lave avec de l'eau alcaline chaude, et puis on dégorge à l'eau pure.

« Ce caoutchouc peut alors servir de nouveau, et il est susceptible de se modifier comme précédemment.

« Les résidus de caoutchouc soufré d'après le procédé Hancock, peuvent être traités de la même manière, et avec le même succès. »

Nous ne comprenons pas le rôle que le chlorure de calcium peut jouer dans cette circonstance ; il est d'ailleurs impossible que ce sel enlève le soufre au caoutchouc vulcanisé, alors que cette matière résiste à l'action de la potasse bouillante.

324. — Préparation et conservation des plantes destinées aux herbiers ; par M. Gannal (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXIX, p. 378).

L'auteur se résume ainsi :

« Dans une herborisation, je range successivement mes plantes dans mes feuilles de papier gris qui absorbent immédiatement l'eau d'interposition (de pluie ou de rosée). Dans cet état, les plantes peuvent se conserver vingt-quatre heures sans aucune altération. Le lendemain, je les place dans du papier très-sec, puis je les dépose dans un appareil de mon invention, où elles se sèchent complétement en vingt-quatre ou trente heures, en conservant la couleur des feuilles et l'éclat des fleurs.

« Voici sur quoi se fonde ma méthode de préparation : l'eau de composition et d'interposition ne se volatilise que lentement dans les circonstances ordinaires. J'ai donc pensé qu'en élevant la tempéra-

ture et en diminuant la pression atmosphérique, j'arriverais probablement à un bon résultat. Dans ce but, j'ai fait fabriquer un vase en cuivre cylindrique, de 50 centimètres de hauteur sur 60 de diamètre. Dans ce vase, je puis facilement déposer un paquet de papier contenant cent exemplaires de plantes; je mets alors, dans l'espace resté vide sur les côtés, environ 4 kilogrammes de chaux vive; je fixe le couvercle. Déposé dans une petite cuve, l'appareil est porté à une température de 50 à 60° au moyen d'eau bouillante, et que l'on verse dans la cuve. On fait alors le vide avec une petite pompe pneumatique adaptée à un robinet placé sur le couvercle.

« Je n'ai pas d'indication manométrique, parce qu'à cette température il se forme toujours, à mesure que l'on fait le vide, une atmosphère de vapeur d'eau, et que d'ailleurs, dans une semblable opération, il n'est nullement besoin de s'occuper de précision. Une fois le vide fait, c'est-à-dire après avoir pompé à divers intervalles, pendant deux ou trois heures, on laisse le tout tranquille pendant vingt-quatre ou trente heures; au bout de ce temps, en ouvrant l'appareil, on trouve les plantes sèches et semblables aux échantillons que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie. »

325. — Production de l'hydrogène sulfuré par la fermentation vineuse (*Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences naturelles*, n° 21, t. III, 1849, p. 25).

M. Blanchet a communiqué à la Société une note très-intéressante que nous transcrivons :

« Depuis quelques années, dit-il, je m'apercevais que les bordures en molasse de ma maison de campagne, exposées aux vapeurs de la cuve, se couvraient d'un enduit noir ; ces molasses avaient été, il y a quelques années, passées en couleur grise avec de la céruse. Je soupçonnai que cette couleur noire provenait du plomb précipité par l'hydrogène sulfuré dégagé dans la fermentation du vin. J'humectai donc un morceau de papier, et je le plaçai, pendant la vendange, dans la bonde d'un vase en fermentation ; au bout de quelques minutes, le papier, exposé uniquement aux vapeurs, fut retiré tout noir.— Je conclus de ce fait, que le ferment, en se décomposant, abandonnait son soufre, et que ce soufre se dégageait sous forme d'hydrogène sulfuré. Je m'explique, par là, quelques cas d'asphyxie instantanée, arrivés dans les années où le vin est de qualité supérieure ; à l'action de l'acide carbonique se serait jointe une action bien plus délétère, celle de l'hydrogène sulfuré. Il paraît que ce

dégagement d'hydrogène sulfuré continue après la fermentation, et que c'est à sa présence dans le vin qu'il faut attribuer le goût de bouc, goût dit pierre à fusil ou de terroir, que l'on observe dans les années où le vin est qualifié, dans ce cas l'hydrogène sulfuré resterait dissous dans le vin. Ordinairement ce goût se passe après un ou deux transvasements. On n'observe jamais ce goût dans les vins de médiocre qualité. Quelques personnes ont remarqué qu'il est plus prononcé chez les vins récoltés en terrains argileux. — Je me borne à attirer l'attention sur ce point. J'engage les experts à rechercher quels sont les rapports de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique dégagés, et à constater la présence de ce composé hydrogéné dans le vin après la fermentation. »

326. — Des moyens de constater la richesse alcoolique des vins, par M. Bussy (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 247, et *Journal de Pharmacie et de Chimie,* 3e série, t. XV, p. 89).

Le premier instrument qui ait été proposé pour reconnaître la richesse alcoolique des vins est un aréomètre dont les degrés, très-étendus, ont été divisés chacun en dix parties, et auquel on a appliqué le nom de pèse-vin ou œnomètre. Il semblait en effet, *a priori* qu'un moyen aréométrique pût être employé, puisque le vin, toutes choses égales d'ailleurs, a une densité d'autant moindre que la proportion d'alcool est plus considérable ; mais comme le vin, selon sa provenance, renferme avec l'alcool des substances qui en modifient différemment la densité il peut arriver que tel vin qui contient plus d'alcool que tel autre, aura cependant une densité plus grande et marquera moins à l'aréomètre. Ce mode d'essai n'offrait donc aucune certitude.

M. Tabarié a, il est vrai, fort ingénieusement tourné la difficulté qu'offre, pour l'exactitude de l'essai, la présence de matières autres que l'alcool en dissolution dans le vin. Après avoir déterminé la densité du vin à essayer, il en prend un volume connu, il le fait bouillir jusqu'à ce que tout l'alcool en ait été chassé, il ajoute de l'eau au résidu de façon à reproduire le volume primitif. Il détermine alors la densité de ce mélange, qui doit représenter celle qu'aurait eue le vin s'il n'eût point contenu d'alcool; la différence qui existe entre la densité de ce nouveau liquide et celle du vin lui-même, indiquera la richesse alcoolique de ce dernier. Des tables en devaient faire connaître le chiffre. Mais il ne paraît pas que l'auteur ait terminé ce travail.

L'alambic de Descroizilles vint après l'œnomètre perfectionné par M. Gay-Lussac; ce moyen est peut-être encore de tous les procédés le plus exact. Il consiste à distiller trois parties de vin, à recueillir le tiers du produit, à prendre le titre à l'aide de l'alcoomètre à + 15 de l'eau-de-vie obtenue. En divisant ce titre par 3, on a celui du vin.

Mais il exige une opération qui, bien que fort simple pour les personnes habituées aux manipulations, peut embarrasser les personnes qui y sont étrangères.

Ebullioscope Conaty. — Il est fondé sur le point d'ébullition des liquides alcooliques et s'applique à tous les liquides de cette nature.

Le point d'ébullition de l'eau est à + 100°, sous la pression barométrique de $0^m,76$. Celui de l'alcool pur sous la même pression, est à + 78.

Ce point posé, il en résulte que des mélanges en proportion variée d'alcool et d'eau entreront en ébullition à des degrés différents compris entre 78 et 100 ; que ce degré sera d'autant plus rapproché de 100 que le liquide contiendra plus d'eau, et qu'il sera, au contraire, d'autant plus rapproché de 78 qu'il renfermera plus d'alcool. Une table, indiquant les points d'ébullition des divers mélanges alcooliques, aurait donc bien vite fourni l'indication cherchée.

Dans ces termes, il n'y a rien de plus simple que de reconnaître, à l'aide de l'ébullition, la richesse alcoolique des mélanges d'alcool et d'eau. Cependant le problème se compliquerait du moment où ces liquides contiendraient des substances en dissolution capables d'affecter leur point d'ébullition. Ainsi tous les sels très-avides d'eau et qui n'ont que peu d'affinité pour l'alcool (potasse caustique, carbonate et acétate de potasse) abaissent le point d'ébullition des mélanges et accusent une quantité d'alcool de beaucoup supérieure à celle qu'ils contiennent réellement. Mais, comme la crème de tartre, le glucose et les autres substances contenues dans le vin ne modifient pas sensiblement son point d'ébullition, il s'ensuit que le procédé de M. Conaty, basé sur le point d'ébullition des liquides alcooliques, est parfaitement applicable à l'essai des vins.

L'appareil de M. Conaty consiste en un simple thermomètre à mercure placé sur une échelle métallique. Celle-ci est divisée de manière que le point correspondant à l'ébullition de l'eau pure marque 0°, c'est-à-dire 0 alcool. Le point inférieur correspondant à l'ébullition de l'alcool pur porte 100° qui indiquent 100 centièmes d'alcool ; tout

l'espace intermédiaire est divisé d'après l'expérience en degrés qui expriment des centièmes d'alcool depuis 0 jusqu'à 100. Ainsi lorsqu'en plongeant le thermomètre dans le liquide qu'on veut essayer, on voit le mercure indiquer le nombre 12, par exemple au moment où le vin entre en ébullition, on en conclut que ce vin contient 12 centièmes ou 12 pour 100 d'alcool. L'appareil comprend donc l'échelle thermométrique, l'échelle de correction des pressions, le bouilleur qui vient immédiatement après le thermomètre et enfin le réchaud.

On reconnaît de suite, en raison du facile dégagement de l'alcool sous l'influence de la chaleur, qu'il est important dans cet essai de prendre le chiffre du thermomètre au premier bouillon de l'alcool : plus tard les indications ne seraient plus exactes.

La pression atmosphérique pouvant varier et cette circonstance pouvant influencer l'essai, M. Conaty, pour donner à son procédé toute la rectitude possible et éviter des corrections compliquées, a imaginé une échelle mobile dont nous avons déjà parlé, à l'aide de laquelle l'opérateur peut se mettre avec la plus grande facilité dans les conditions voulues.

Le procédé de M. Conaty est exact, selon M. Bussy, à $\frac{1}{100}$ près; en admettant toutefois que le liquide expérimenté ne contiendra point les substances qui peuvent influencer sensiblement son point d'ébullition.

Ébullioscope Vidal. — M. l'abbé Brossard-Vidal a fait connaître, il y a déjà plusieurs années, c'est-à-dire bien avant que M. Conaty fît connaître le sien sous ce nom d'ébullioscope, un petit appareil bouilleur, fondé exactement sur le même principe que celui que nous venons de décrire. Mais les indications, au lieu d'être fournies directement par l'allongement de la colonne de mercure, sont rapportées, à l'aide d'une aiguille, sur un cadran divisé au moyen d'un mécanisme semblable à celui qu'on emploie dans la construction des baromètres à cadran. Il est plus compliqué et moins exact que le premier.

Dilatomètre alcoométrique, de M. Silbermann. — De même que l'alcool et l'eau ont un point d'ébullition spécial pour chacun d'eux, de même ces deux liquides, sous l'influence de la chaleur, se dilatent d'une manière propre à chacun d'eux. L'eau, en effet, en passant de 0° à 100° se dilate de 0,0466 de son volume primitif, tandis que l'alcool, dans les mêmes circonstances, se dilate de 0,1254.

Maintenant, si nous supposons des mélanges d'eau et d'alcool, il est évident qu'en les soumettant à une même élévation de température ils se dilateront d'autant plus qu'ils renfermeront plus d'alcool, et d'autant moins qu'ils contiendront plus d'eau.

Il ne s'agira donc, pour connaître la richesse alcoolique d'un mélange, que de connaître exactement la quantité dont il se dilate pour une élévation de température connue.

L'appareil de M. Silbermann est justement destiné à faire connaître facilement ce résultat.

L'auteur a pris l'élévation de température entre 25 et 50°, comme étant deux températures faciles à obtenir dans la pratique.

S'il n'existe aucune substance soluble dans un liquide alcoolique qui puisse modifier sa dilatation normale, nous n'hésitons pas à considérer le principe adopté par M. Silbermann pour base de son procédé alcoométrique, comme préférable à tous les autres, en raison de la facilité avec laquelle il peut être mis en pratique.

327. — Analyse de quelques échantillons de vins du Rhin; par M. Kersting (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXII, p. 250).

Ces analyses ont été entreprises dans le but de déterminer les valeurs commerciales de ces vins. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.	N° 6.	N° 7.
Alcool anhydre..	8,22	10,44	9,05	8,81	9,97	10,55	10,66
Sucre de raisin $C^{12}H^{12}O^{12}$ ..	0,28	0,46	0,20	0,15	0,18	0,23	0,22
Matière extractive et sels....	1,29	1,27	1,20	0,83	0.93	1,16	1,64
Acide libre......	0,81	0,71	0,69	0,67	0,61	0,65	0,60
Eau............	89,40	87,12	88,86	89,54	86,31	87,41	86,88
Densité.........	0,9936	0,9933	0,9934	0,9930	0,9916	0,9918	0,9924

N° 1 est du Postmeister Werle de 1834.
2 Rottberger, Auerbacher, Louis Guntrum, 1846.
3 Heckler, 1834.
4 Riesling, Hemsberg, 1834.
5 Riesling, Heckler, 1846.
6 Heckler, 1846.
7 Riesling, Auerbacher Rott, 1846.

D'après les nombres fournis par l'analyse, M. Kersting croit pouvoir ranger les vins examinés de la manière suivante :

La meilleure qualité est n° 7; puis viennent n°s 2, 5, 6, 3, 4, 1. Les vins de 1834 (n° 1, 3,4) sont les plus riches en acide.

Nous ferons observer que, dans cette appréciation, on néglige un élément principal, c'est le bouquet, qui à la vérité ne se laisse pas déterminer chimiquement, mais qui est, comme on sait, d'une importance majeure dans cette question.

328. — Désacidification du vin; par M. Ure (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 181).

M. Liebig a conseillé de désacidifier les vins qui renferment de l'acide tartrique en y ajoutant du tartrate neutre de potasse (voyez *Annuaire de Chimie*, 1849, p. 501). Il se fait un précipité de crème de tartre, et l'on détruit ainsi les $\frac{8}{10}$ de l'acide. M. Ure a reconnu que le tartrate neutre de potasse produisait encore le même résultat lorsque le vin était rendu acide, non plus par l'acide tartrique, mais encore par l'acide acétique, ce qui arrive dans un grand nombre de cas.

329. — Des effets du froid sur les vins; par M. Vergnette-Lamotte (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXV, p. 353); — **Même sujet,** par M. Boussingault (*Ibid.*, p. 363).

Les expériences de M. Boussingault, qui ont porté principalement sur des mélanges artificiels d'alcool et d'eau, sont fort incomplètes et n'ajoutent rien aux résultats pratiques que M. Vergnette-Lamotte résume ainsi :

L'action du froid sur les vins en sépare une partie solide composée principalement de bitartrate de potasse, de matières colorantes et azotées, et une partie liquide qui jouit de la propriété de se congeler à 6° au-dessous de 0, et ne donne à la distillation que de petites quantités d'alcool.

Les vins que l'on a séparés avec soin de ces deux substances ont plus de nerf et plus de vivacité; leur richesse alcoolique est plus forte, mais leur mérite spécial consiste à n'être plus sujets à subir de fermentation secondaire et à ne plus former ultérieurement de dépôt dans les fûts ou les bouteilles dans lesquels on les conserve; ils sont en outre d'une durée indéfinie.

D'ailleurs ce procédé d'amélioration ne comportant l'introduc-

tion dans le vin d'aucune substance étrangère à sa nature, est par cela même le seul qui puisse être à l'usage des producteurs.

Si les hivers peu rigoureux de la Bourgogne ne nous permettent pas de pouvoir toujours espérer de réussir dans cette opération sans soins et observations préalables, il sera très-souvent possible, au contraire, en se rendant bien compte de l'état de l'atmosphère et au moyen de mesures convenables, de profiter des plus courtes séries de froid pour arriver à un résultat suffisant.

On peut soumettre à l'action du froid toute espèce de vins. La concentration par la gelée réussit aux vins vieux comme aux vins nouveaux; aux vins blancs comme aux vins rouges. Mais comme on doit considérer aussi la question à son point de vue économique, on renoncera à ce procédé pour les vins gamets, le vin de l'homme qui travaille ayant besoin de tous ses sels, et devant en outre lui être livré au plus bas prix possible.

Les vins des premiers crus, dans les années les plus favorables à la végétation de la vigne, présenteront toutes les qualités que l'on puisse désirer; il sera donc encore inutile pour ces vins d'avoir recours à notre procédé.

Mais la concentration des vins par le froid sera applicable seulement aux produits médiocres des premiers crus dans certaines années peu favorisées, et surtout à ces vins fins et légers, mais faibles de complexion, dont aujourd'hui les propriétaires ont un écoulement difficile, dans certaines localités dont les produits sont tombés en discrédit.

La richesse alcoolique des plus grands vins de la Bourgogne étant limitée entre 12,50 et 13,50 pour 100 pour les vins rouges et entre 14 et 15 pour 100 pour les vins blancs, il sera suffisant pour les vins riches à 12 pour 100 d'alcool, que l'on soumettra à l'action de la gelée, de les réduire du 7e au 10e pour 100 de leur premier volume.

Enfin on obtiendra généralement ce résultat en laissant les vins exposés à l'action du froid pendant un laps de temps, qui sera de six à huit fois vingt-quatre heures (janvier 1838, 12 et 13 février 1845), si le thermomètre est à 9° centigrades au-dessous de 0, et de moitié seulement de ce temps si le thermomètre se maintient la nuit à 15° centigrades au-dessous de 0 (19, 20, 21 fév. 1845).

330. — Recherches sur le goudron de houille; par M. MANSFIELD (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 162).

Le goudron qui se produit quand on soumet les charbons bitumineux à une température rouge sombre, a été étudié bien des fois et toujours avec fruit. C'est une mine très-riche qui ne sera pas épuisée de sitôt. On y trouve des acides, des alcaloïdes et des substances neutres. Parmi les acides figurent les acides *sulfhydrique*, *acétique*, les deux acides hypothétiques découverts par M. Runge, et qu'il appelle *rosolique* et *brunolique*, et enfin l'acide *carbolique* dont l'existence a été confirmée par M. Laurent, qui l'appelle hydrate de phényle, $C^{12}H^6O^2$, et que d'autres ont nommé phénol.

Parmi les alcaloïdes nous trouvons l'*ammoniaque*, le *kyanol* (ou aniline), le *leukol* (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 406), la *picoline* (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 535); enfin, le *pyrrol*, dont la nature et l'existence paraissent encore douteuses.

Le principal représentant du corps neutre du goudron est la *naphtaline* qui y abonde. M. Dumas et M. Laurent y annexent la *paranaphtaline*, identique probablement avec la *métanaphtaline* que MM. Pelletier et Walter ont extraite du goudron de résine; le *chrysène* et le *pyrène*, deux carbures solides dont l'existence ne paraît pas mise hors de doute. A ces carbures, M. Mansfield annexe le *benzène*, le *toluène*, le *cumène* et le *cymène*.

Le goudron de houille constitue une substance épaisse, plus lourde que l'eau ; il fait l'objet d'une distillation systématique dans des cornues en fer d'une capacité de plus de cent gallons. Les matières qui passent en premier lieu sont de l'ammoniaque et quelques gaz permanents ; plus tard il passe de l'eau accompagnée de combinaisons ammoniacales et d'une huile fétide qui surnage. A mesure que le travail avance, cette huile devient plus lourde ; à ce point on change de récipient ; le produit qu'il renferme porte le nom de *light oil*, huile légère, ou encore *crude naphta*, naphte brut ; le goudron en fournit ordinairement 5 à 10 pour 100.

Quand le produit de la distillation forme environ 30 pour 100 du goudron employé, il devient solide ; en même temps la distillation diminue. Le résidu de la cornue est utilisé pour l'asphalte.

S'il s'agit de pousser plus loin la distillation, il faut employer une température bien plus élevée ; le produit est une substance butyreuse formée principalement de paranapthaline, et quand la tempé-

rature est montée jusqu'au rouge blanc, les vapeurs qui se dégagent se condensent sous la forme d'une poudre orangée, inodore, qui se laisse pétrir entre les doigts.

Les recherches de M. Mansfield portent spécialement sur l'huile qui distille en premier lieu. C'est un liquide jaune, mobile, de 0,90 à 0,95 de densité, et doué d'une forte odeur ammoniacale.

A 100° C. il entre en ébullition, mais la température monte progressivement jusqu'à 200 ou 220°. Le résidu est poisseux et consiste, en majeure partie, en produits d'oxydation des substances volatiles du goudron; si on fait chauffer plus fort, il passe une huile rouge dont l'odeur est différente de celle des autres produits.

Neuf litres d'huile légère furent agités à froid avec de l'acide sulfurique étendu de neuf volumes d'eau. Après avoir séparé les deux liquides, on lava l'huile restante, puis on la traita par une lessive faible de potasse; par ce traitement l'huile avait beaucoup perdu de sa mauvaise odeur. On la soumit ensuite à la distillation; à 150° les deux tiers avaient passé; à 200° le résidu commença à se solidifier. On changea de récipient toutes les fois que le thermomètre avait haussé de 5°, et on rectifia à part chacun de ces produits; leur densité ne dépassa pas la limite 0,86 et 0,88, mais les produits les plus volatils étaient les plus denses; ils se caractérisent tous par une odeur particulière, qui est éthérée chez les plus volatils, et aromatique chez les plus fixes.

L'huile qui passa entre 60 et 70° était douée d'une odeur analogue au sulfure de carbone; elle s'unit en majeure partie avec l'acide sulfurique, et l'eau sépara de cette combinaison une matière solide à odeur aromatique.

Le *produit volatil entre* 80 *et* 85° a fourni à M. Mansfield une notable proportion de benzine que l'auteur a séparée de la partie liquide par filtration et expression.

Ici M. Mansfield s'étend longuement sur les propriétés de la benzine et sur les applications dont elle paraît susceptible, notamment à l'éclairage.

Huile dont le point d'ébullition est situé entre 100 et 115°.—Vers 113° la distillation a été très-abondante. En traitant le produit par l'acide nitrique, M. Mansfield a obtenu de la toluidine, ce qui implique la présence du toluène, $C^{14}H^8$ (benzoène de M. Deville), qui bout en effet vers 110°.

Dans l'huile qui bouillait entre 140 *et* 145°, l'auteur a reconnu

la présence du cumène, $C^{18}H^{12}$, auquel MM. Gerhardt et Cahours ont assigné le chiffre 144° pour point d'ébullition. Plus récemment M. Abel a trouvé 145°.

Le *liquide* qui passait entre 170 et 175° possédait l'odeur et les propriétés du cymène ($C^{20}H^{14}$), dont le point d'ébullition a été fixé à 171°,5 par M. Noad. La densité de cette huile était de 0,857.

Si ces faits se confirment, c'est-à-dire si on démontre positivement dans le goudron de houille la présence de ces trois derniers hydrocarbures, on pourra dire que ce goudron renferme les quatre corps qui constituent pour le moment la série $C^6+n(C^2H^2)$; on pourra donc s'attendre à l'existence d'un cinquième corps $C^6+5(C^2H^2)$ dont le point d'ébullition sera situé entre celui du toluène et celui du cumène.

331. — Sur de nouvelles combinaisons naphtaliques; par M. Laurent (*Revue scientifique,* t. XXXIV, p. 390).

Tout le travail se réduit à représenter l'acide sulfonaphtalique par $C^{20}H^3O^2+SO^3,HO$; formule déjà indiquée par M. Faraday, confirmée par M. Regnault, et sur laquelle on pouvait croire qu'il était peu nécessaire de revenirsur, tout pour n'y rien changer.

M. Laurent représente l'acide thionaphtalique (acide hyposulfonaphtique de Berzélius) par :

$$C^{10}H^3,SO^2,SO^3,HO.$$

Quant aux acides sulfonaphtaliques bromé, ou nitré, ou bibromé, ou trichloré, ou quadrichloré, ils se forment invariablement avec l'acide sulfurique de Nordhausen et la naphtaline bromée, ou nitrée, ou bibromée, ou trichlorée, ou quadrichlorée.

M. Laurent fournit là quelques définitions des sels produits par ces divers acides : on pourra y recourir au besoin.

332. — Sur les substances minérales contenues dans les matières organiques; par M. H. Rose (*Annalen der Physik und Chemie,* t. LXXVI, p. 305).

Avant de passer à la description de son procédé pour doser les substances minérales contenues dans les matières organiques, M. H. Rose expose ses idées sur l'état dans lequel ces dernières contiennent les substances inorganiques. Les plantes empruntent les

substances minérales au sol, soit qu'il compte celles-ci parmi ses éléments constituants, soit qu'il les reçoive par les engrais; dans les deux cas ces substances se trouvent à l'état oxydé. Si l'engrais ne les renferme pas sous cette forme il ne remplit pas son but, et ne devient propre à cela que par une longue exposition à l'air.

Pendant l'accroissement du végétal il se passe dans son intérieur une désoxydation qui se traduit sous l'influence de la lumière, par un dégagement d'oxygène dans les parties vertes des feuilles, qui décomposent d'ailleurs l'acide carbonique en s'en assimilant le carbone.

Ces substances désoxygénées ne doivent pas se trouver dans les mêmes proportions dans les différents organes; elles doivent être abondantes dans les organes dont le développement a exigé un temps considérable. Ainsi, les substances désoxygénées et celles qui ne le sont pas doivent être, entre elles, dans un rapport très-différent, suivant qu'on les considère dans les feuilles ou dans les graines.

Cette supposition a été confirmée par l'expérience. 100 grammes de pois et 100 grammes de paille ont été carbonisés avec soin à une température aussi basse que possible, et le produit a été épuisé successivement par l'eau et par l'acide; enfin la matière lessivée fut incinérée; on obtint de cette manière, en substances minérales fournies par :

	Pois.	Paille.
L'extrait aqueux...........	0,380	1,417
» acide.............	0,356	3,458
Charbon incinéré.........	0,909	0,375

Les cendres des pois ont donc cédé à l'eau et à l'acide chlorhydrique une quantité de substance moins considérable que les cendres de la paille; au contraire, par l'incinération du charbon lavé il s'était formé une proportion de substances fixes qui dépassait de beaucoup celles qui s'étaient produites dans le charbon de paille.

M. H. Rose a observé un rapport semblable entre la graine de colza et la paille de cette plante. Et comme on ne peut guère admettre que les sels fixes qu'on a obtenus par l'incinération du charbon épuisé, s'y trouvaient à l'état oxydé, M. H. Rose se demande dans quelles combinaisons ces substances désoxygénées étaient engagées. Il pense qu'à mesure que la désoxygénation avance, les phosphates empruntés au sol se transforment dans des radicaux non oxydés et formés de phosphore et de métaux alcalins; ces combinaisons

doivent surtout se trouver dans les organes les plus exposés à ce phénomène de désoxydation, organes parmi lesquels figurent avant tout les graines, qui sont d'un côté, les dernières à se former, et dont la production assigne souvent un terme au développement ultérieur du végétal.

M. H. Rose fait observer encore que si les phosphates obtenus par incinération avaient préexisté dans le charbon, ils n'eussent pu échapper à l'action de l'acide chlorhydrique qui dissout ces sels avec tant de facilité; cependant il est impossible de comprendre qu'un radical non oxydé, formé de phosphore, de potassium et de calcium par exemple, puisse résister à cet acide.

M. H. Rose appelle *corps téléoxydés* les substances organiques qui renferment des matières minérales dans un état complet d'oxydation. Il les appelle *méroxydés*, qnand ces substances contiennent des matières minérales à la fois oxydées et non oxydées. Il n'a pas rencontré de *corps anoxydés* c'est-à-dire dont les substances minérales étaient complétement dépourvues d'oxygène.

Sur les substances inorganiques contenues dans les animaux.

Tandis que la nutrition des végétaux est accompagnée d'un phénomène de réduction, celle des animaux amène toujours une oxydation qui s'étend à la fois sur le carbone, l'hydrogène, l'azote, ainsi que sur les corps contenus dans les radicaux hypothétiques et qui font partie des substances méroxydées des aliments végétaux. Ainsi s'oxyderont toutes les substances qui ne sont pas appelées à prendre place dans nos organes; celles qui ne trouvent pas d'emploi dans l'organisme finiront par s'oxyder complétement, tels sont les excréments qui renferment, en effet, les substances minérales à l'état téléoxydé. Il en est encore de même des os.

Procédé analytique. — La substance à incinérer ayant été dépouillée des matières étrangères telles que sable, poussière, etc., on la fait sécher à une température aussi basse que possible et on l'introduit dans un creuset de Hesse muni d'un couvercle percé d'un trou; on lute soigneusement les jointures avec de l'argile et on place le creuset pendant quelque temps dans un lieu chaud, afin de donner à l'humidité le temps de se dégager. Après cela on place le creuset dans un fourneau et on allume les gaz qui se dégagent. Quand il ne se dégage plus rien, on bouche le trou avec un bouchon e craie, on donne ensuite un coup de feu de manière à chauffer au rouge sombre et on laisse refroidir à l'abri de l'air.

L'analyse de la matière ainsi carbonisée se divise en trois parties:

I. Le charbon obtenu est réduit en poudre fine, puis mis à bouillir dans de l'eau placée dans une capsule en platine. Si la carbonisation n'a pas été complète, il peut arriver que l'extrait soit coloré en brun; mais par la concentration il se décolore en laissant déposer le carbone. Quand la substance organique qui a été incinérée, était riche en corps gras, une portion de carbonate alcalin a pu être décarbonatée, dans ce cas il est bon de faire passer un courant d'acide carbonique dans l'extrait aqueux du produit de la carbonisation.

M. H. Rose n'a jamais observé de dégagement d'ammoniaque durant le traitement par l'eau bouillante; cela prouve qu'il ne s'est formé ni cyanures, ni cyanates, pendant l'incinération.

Après une concentration convenable, la liqueur laisse parfois déposer un peu de phosphate de chaux ; sans avoir égard à cette circonstance on continue à faire évaporer et on réduit à siccité. Ensuite, on chauffe le résidu jusqu'à ce que son poids demeure constant, en évitant toutefois de chauffer trop fortement, de peur de perdre de l'acide carbonique qui serait déplacé par l'acide du phosphate.

L'analyse du résidu doit se faire de la manière suivante : on dose d'abord l'acide carbonique au moyen de l'acide nitrique et dans un appareil convenable, et on filtre s'il s'est déposé de l'acide silicique. On précipite le chlore au moyen du nitrate d'argent, et après avoir éliminé par l'acide chlorhydrique l'argent en excès contenu dans le liquide filtré on réduit celui-ci à siccité dans une capsule en porcelaine. Le produit est arrosé par de l'acide chlorhydrique, puis traité par l'eau afin de séparer la silice. Le liquide est ensuite additionné d'ammoniaque; il en résulte un précipité de phosphate de chaux, dont le poids, retranché du résidu, donne le poids réel de l'extrait aqueux. Après avoir ajouté un peu d'acide oxalique pour séparer la chaux qui peut s'y trouver, on verse du chlorure de baryum ; le précipité qui se forme renferme à la fois de l'oxalate, du phosphate et du sulfate de baryte; on enlève le premier par des lavages à l'eau, on éloigne le phosphate au moyen de l'acide chlorhydrique, le résidu n'est plus que du sulfate de baryte que l'on pèse.

La dissolution chlorhydrique de phosphate de baryte ayant été débarrassée de la baryte à l'aide de quelques gouttes d'acide sulfurique, on sursature par l'ammoniaque et on ajoute du sulfate de magnésie afin de pouvoir doser l'acide phosphorique. Quant au liquide qui avait été précipité par l'eau de baryte, on chasse l'excès de cette dernière

par un peu de carbonate d'ammoniaque ; on filtre, on fait évaporer avec précaution et on calcine le résidu pour le dépouiller des sels ammoniacaux. La masse calcinée est formée de chlorures alcalins que l'on sépare par les procédés connus.

II. Le charbon qui a été épuisé par l'eau est placé dans de l'acide chlorhydrique; on fait bouillir pendant quelque temps; on filtre, on lave avec de l'eau chaude contenant de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que les eaux de lavages n'enlèvent plus rien. Alors on fait évaporer dans une capsule de platine. Quand le liquide est à peu près arrivé à son point de cristallisation, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique; de cette manière, on obtient fréquemment un peu d'acide silicique que l'on sépare par filtration et qu'on pèse. Puis on sursature par l'ammoniaque, ce qui produit un précipité contenant des phosphates de chaux, de magnésie et de fer; cependant ce précipité ne renferme pas toute la magnésie, car l'acide pyrophosphorique ne s'est pas encore transformé complétement en acide ordinaire, mais cette magnésie se retrouvera plus tard. Les trois phosphates obtenus ci-dessus sont dissous dans l'acide nitrique et ensuite par le mercure, afin de séparer l'acide phosphorique d'avec la base. Après avoir fait dissoudre dans de l'eau, on ajoute de l'ammoniaque et du sel ammoniac qui précipite le mercure, puis de l'oxalate d'ammoniaque qui enlève la chaux, et enfin du phosphate de soude qui s'empare de la magnésie.

Le résidu mercuriel qui a échappé à l'action de l'eau contient tout l'acide phosphorique; on fait fondre avec du carbonate de soude et on traite par l'eau le produit de la fusion. S'il reste de l'oxyde de fer, on le fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique pour ensuite le précipiter par l'ammoniaque; le liquide qui a été séparé du sesquioxyde de fer contient du phosphate et du carbonate de soude; on le sursature par de l'acide chlorhydrique, puis on ajoute de l'ammoniaque et enfin du sulfate de magnésie, qui produit un précipité de phosphate double que l'on calcine et qu'on pèse.

Le liquide qui a été séparé du phosphate terreux peut encore renfermer des alcalis et de l'acide phosphorique, ainsi que cela se présente dans l'analyse des graines et des substances animales ; ou bien encore elle ne renferme plus que de la chaux et de la magnésie, et ceci en proportions assez notables. Dans le premier cas, le liquide est traité par du chlorure de baryum, ce qui précipite du phosphate de baryte, ou un mélange de phosphate et de sulfate, quand il y a de

l'acide sulfurique en présence. On fait dissoudre le phosphate de baryte dans l'acide chlorhydrique; on éloigne la baryte par l'acide sulfurique et on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque. Le liquide qui a été séparé du phosphate de baryte contient les alcalis que l'on sépare de la baryte en excès.

Quand il n'y a pas d'acide sulfurique en présence, on peut considérablement abréger l'analyse du charbon épuisé par l'eau. Il suffit de faire évaporer le produit du traitement par l'acide chlorhydrique, enlever la silice qui a pu se séparer et ajouter du mercure et de l'acide nitrique au liquide filtré. On fait évaporer et on sépare la base ainsi que nous l'avons dit.

Un fait intéressant, que M. Rose a constaté à cette occasion, c'est la grande quantité d'alcalis que le charbon a cédée à l'acide chlorhydrique; c'est ce fait qui a conduit l'auteur à la découverte des phosphates alcalins insolubles qui ont été décrits plus haut (p. 58).

III. La troisième partie de l'analyse concerne les substances inorganiques contenues dans le charbon épuisé par l'eau et par l'acide chlorhydrique. Après bien des tentatives pour isoler ces substances en brûlant le charbon, on a trouvé un moyen que M. H. Rose considère comme étant à l'abri de tout reproche. On fait sécher le charbon et on l'arrose avec une dissolution concentrée de bichlorure de platine; on chauffe d'abord modérément, puis on active la flamme, au point de pousser jusqu'au rouge. Le charbon se brûle ainsi lentement, il se dégage du chlore; plus la dissolution de platine est concentrée et mieux l'opération réussit; on la facilite d'ailleurs en agitant fréquemment à l'aide d'un fil de platine. Quand la matière cesse de présenter çà et là des points incandescents et qu'elle est encore noire, on recommence l'opération et ainsi de suite jusqu'à ce que le résidu soit devenu d'un gris de cendre. Alors on l'introduit dans un creuset de porcelaine et on le calcine dans un courant d'hydrogène afin de décomposer les chlorures doubles que les chlorures alcalins avaient formés avec le bichlorure de platine; ensuite on fait digérer la masse dans de l'acide chlorhydrique, on filtre et on lave le résidu avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique. La dissolution qu'on obtient ainsi renferme ordinairement la même substance que les précédentes; son analyse se calquera donc sur celle de ces liqueurs.

Quant au platine qui compose le résidu et qui renferme ordinai-

rement du sable et de la silice, on le traite par une dissolution de carbonate de soude, qui ne dissout que de la silice, et on sépare ensuite le sable et le platine à l'aide de l'eau régale; ou bien on attaque de suite par l'eau régale le platine impur, ce qui donne un résidu de sable et de silice que l'on sépare comme précédemment.

M. H. Rose termine son mémoire par les résultats que M. Weber a obtenus en analysant une série de cendres de plantes par le procédé qui vient d'être exposé.

I. *Pois et paille de pois, sur 100 parties.*

	Extrait aqueux.		Extr. chlorhydrique.		Résidu incinéré.	
	Pois.	Paille.	Pois.	Paille.	Pois.	Paille.
Chlorure de potassium.	47,54	7,14	»	»	»	»
» de sodium....	8,16	6,65	»	»	»	»
Potasse.	30,26	57,10	54,63	»	24,14	»
Soude	»	»	7,56	»	»	»
Chaux................	»	0,70	8,22	6,92	5,25	1,87
Carbonate de chaux...	»	»	»	60,19	»	»
» de magnésie.	»	»	»	5,26	»	»
Magnésie..............	»	»	6,52	5,69	11,22	14,66
Sesquioxyde de fer....	»	»	1,33	1,13	0,85	7,73
Acide sulfurique.......	0,79	2,12	»	»	»	»
» phosphorique....	4,47	»	20,79	18,29	58,03	20,80
» silicique.........	»	1,48	0,95	2,52	0,51	54,94
» carbonique.......	8,33	23,12	»	»	»	»

Pois employés 300 grammes; paille 100 grammes.

L'extrait aqueux réduit à siccité a pesé 1gr,140 pour les pois et 1gr,410 pour la paille.

La somme des substances trouvées dans l'extrait chlorhydrique est de 1gr,058 pour les pois et de 3gr,458 pour la paille.

Le produit de l'incinération du charbon lessivé pesait 2gr,726 chez les pois, et 0gr,375 chez la paille.

II. *Colza et paille sur 100 parties.*

	Extrait aqueux.		Extr. chlorhydrique.		Résidu incinéré.	
	Graine.	Paille.	Graine.	Paille.	Graine.	Paille.
Chlorure de potassium.	1,39	3,82	»	»	»	»
» de sodium....	»	9,71	»	»	»	»
Potasse	67,88	58,91	30,45	»	21,50	»
Soude	»	»	4,48	»	0,29	»

Chaux	»	0,32	8,06	4 45	15,19	27,53
Magnésie	»	»	14,34	0,46	14,08	13,51
Carbonate de chaux	»	»	»	63,38	»	»
» de magnésie.	»	»	»	20,46	»	»
Sesquioxyde de fer	»	»	1,36	2,13	0,46	4,20
Acide phosphorique	12,84	»	40,63	5,93	45,79	9,29
» sulfurique	2,08	1,86	0,32	»	1,87	»
» carbonique	11,11	25,32	»	»	»	»
» silicique	1,21	1,47	0,36	3,19	0,82	45,47

Somme des substances obtenues.

	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Cendres obtenues	0,576	1,556	2,210	1,805	3,409	0,570

Ces cendres ont été fournies par 250 grammes de graines et 100 grammes de paille.

III. *Silice des équisétacées.*

La cendre des équisétacées est formée de silice presque pure, qui conserve la forme du végétal; quand on expose cette silice au dard du chalumeau elle fond, et quand on la traite ensuite par de l'eau et de l'acide chlorhydrique, elle cède, à ces dissolvants, de petites quantités de sels alcalins, de l'acide phosphorique et du sulfate de chaux; aussi la silice cesse d'être fusible dès que, par une action suffisamment prolongée, on l'a dépouillée de ces substances salines; malgré cela, elle conserve, au microscope, la structure de la tige.

D'après des expériences, depuis longtemps faites par M. Struve, les cendres de certaines prêles se trouvent composées ainsi qu'il suit :

	Silice.	Alumine.	Chaux.	Oxyde manganeux impur.
Equisetum hiemale	97,52	1,7	0,69	»
» limosum	94,85	0,99	1,57	1,69
» arvense	95,43	2,556	1,64	»

L'épiderme des stolons du *calamus rhodang* purifié par l'acide chlorhydrique, a fourni des cendres qui contenaient, sur 100 parties :

Silice	99,20
Chaux	0,45

Les cendres de la *spongia lacustris*, qui vient aux environs de Berlin, renfermaient :

Silice	94,66
Alumine	1,77
Chaux	2,99

IV. *Froment et paille.*

Grains de froment employés...	300 grammes
Paille de » » ...	100 »

L'extrait aqueux a donné, après évaporation, un résidu de 1,413 grammes pour le froment, et de 1,216 grammes pour la paille.

La somme des substances trouvées dans l'extrait chlorhydrique a été de

1,687 grammes pour le froment et de 0,474 grammes pour la paille.

Enfin, la cendre obtenue par l'incinération du charbon opéré :

0,740 grammes pour le froment et de 2,135 pour la paille.

Les résultats analytiques obtenus avec ces matières sont consignés dans le tableau qui suit :

	Extrait aqueux.		Extr. chlorhydrique.		Résidu incinéré.	
	Grains.	Paille.	Grains.	Paille.	Grains.	Paille.
Chlorure de potassium.	»	48,00	»	»	»	»
» de sodium....	27,05	2,84	»	»	»	»
Potasse	33,64	2,17	14,40	»	22,70	»
Soude	6,37	»	1,66	»	»	»
Chaux	»	»	4,33	46,83	7,30	1,97
Magnésie	»	»	22,35	10,56	9,86	0,66
Sesquioxyde de fer	»	»	1,72	2,96	1,76	1,13
Acide sulfurique	»	2,34	»	»	»	»
» posphorique	31,72	»	54,77	33,54	54,05	1,54
» silicique	»	44,58	0,77	6,11	4,33	94,70

V. *Principes inorganiques du sang de bœuf.*

Le sang fut carbonisé d'après les procédés usités et sans qu'on eût préalablement séparé le sérum d'avec le caillot.

	Extrait aqueux.	Extrait chlorhydrique.	Cendres de charbon.
Chlorure de sodium..	59,31	»	»
Soude	14,67	41,39	7,94
Potasse............	11,91	12,60	47,22
Chaux............	»	6,95	4,09
Magnésie..........	»	4,10	1,46
Sesquioxyde de fer..	»	21,60	16,69
Acide phosphorique..	0,53	13,36	18,37
» sulfurique	0,36	»	0,61
» carbonique....	13,01	»	»
» silicique......	»	»	3,62

VI. *Principes inorganiques de la chair de cheval.*

	Extrait aqueux.	Extrait chlorhydrique.	Cendres de charbon.
Chlorure de sodium..	3,43	»	»
Potasse............	48,19	26,47	36,64
Soude.............	5,18	4,36	4,71
Chaux............	»	6,02	1,88
Magnésie..........	»	12,20	4,36
Sesquioxyde de fer...	»	3,96	0,76
Acide phosphorique..	41,68	46,99	51,65
» sulfurique....	0,71	»	»

Les analyses des cendres de froment, du sang et de la chair de cheval ont été exécutées par M. Weber.

VII. *Analyses des substances inorganiques contenues dans les excréments humains, solides et liquides, par M. Fleitmann.*

Les excréments solides ont été desséchés à 100°; leur poids était de 104gr,10. Ils furent fournis par un homme de vingt ans, qui se nourrissait spécialement de viande; l'expérience dura 4 jours, et, pendant ce temps, il renonça aux liquides spiritueux en général, il absorba le moins de liquide possible, et prenait beaucoup d'exercice.

	Extrait aqueux.	Extrait chlorhydrique.	Cendres de charbon.
Chlorure de potassium..	0,37	»	»
» de sodium....	3,15	»	»

Potasse	27,81	10,22	4,83
» hydratée	54,18	»	»
Soude	»	1,06	0,42
Chaux	»	31,32	9,66
Magnésie	»	13,98	10,24
Sesquioxyde de fer	»	1,32	6,61
Acide phosphorique	6,75	41,69	19,61
» sulfurique	1,57	0,18	3,77
» silicique	0,52	0,23	6,25
» carbonique	5,65	»	»
Sable	»	»	38,61

L'extrait aqueux réduit à siccité, pesait. 1,933 grammes
» chlorhydrique............. 6,493
Les cendres du charbon lessivé....... 1,996

Analyse de l'urine, sécrétée pendant 4 jours.

L'extrait aqueux renferme le plus de substances minérales; leur poids s'élève à 54,148 grammes.

L'extrait chlorhydrique ne pesait que 5,085 grammes.

Les cendres provenant du charbon lessivé ne pesaient que 0,352 grammes.

	Extrait aqueux.	Extr. chlorhydrique.
Chlorure de sodium	62,78	»
» de potassium	9,89	»
Soude	»	19,22
Potasse	15,40	2,96
Chaux	»	17,66
Magnésie	0,32	13,65
Sesquioxyde de fer	»	0,38
Acide phosphorique	8,92	41,51
» sulfurique	2,69	1,86
» silicique	»	2,76

Le peu de cendres qu'on obtint par l'incinération était en majeure partie formé de silice et de phosphate de magnésie.

VIII. *Analyse des principes inorganiques de la bile, par M. Weidenbusch.*

On employa 2080 grammes de bile de bœuf qui furent carbonisés par le procédé décrit.

L'extrait aqueux du charbon de la bile a donné.	16gr,018 de matières minérales
L'extrait chlorhydrique..	0 ,869
Les cendres du charbon.	0 ,744

100 parties de chacun de ces produits renfermaient

	Extrait aqueux.	Extr. chlorhydrique.	Cendres.
Chlorure de sodium.....	28,77	»	»
Potasse...............	4,51	3,70	6,71
Soude.................	35,79	11,50	40,49
Chaux.................	»	27,00	2,45
Magnésie..............	»	7,41	4,01
Sesquioxyde de fer......	»	4,21	0,80
Oxyde manganoso-manganique...............	»	2,11	»
Acide phosphorique.....	8,55	41,63	3,89
» sulfurique........	4,81	»	41,63
» carbonique.......	11,70	»	»
» silicique..........	0,26	2,41	»

IX. *Analyse des substances minérales du lait, par M. Weber.*

Les vaches qui ont fourni le lait, ont été nourries à l'étable ; elles reçurent, en outre, des résidus de brasserie. Le lait n'a pas été écrémé, il fut évaporé lentement, et le produit fut carbonisé.

L'extrait aqueux contenait..	34,17 p. 100 de matières minérales		
» chlorhydrique....	31,75	»	»
Le charbon lessivé a fourni.	34,08	»	»

Chacun de ces produits était composé en 100 parties

	Extr. aqueux.	Extr. chlorhydrique.	Cendres.
Chlorure de potassium.	41,42	»	»
» de sodium...	13,85	»	»
Potasse............	29,66	6,29	33,13
Soude.............	»	12,19	9,01
Chaux.............	»	36,70	16,58
Magnésie...........	»	3,26	3,40
Sesquioxyde de fer...	»	0,30	1,10
Acide phosphorique...	7,25	41,26	36,60

Acide sulfurique.....	0,17	»	»
» carbonique....	7,27	»	»
» silicique.......	»	»	0,18

X. *Analyse des substances minérales contenues dans le blanc et le jaune de l'œuf de poule, par M. Poleck.*

M. H. Rose ne publie les résultats de ce travail qu'avec une certaine réserve, parce que les analyses furent faites à une époque à laquelle la méthode analytique qui vient d'être exposée n'avait pas encore reçu les perfectionnements qu'on lui a donnés depuis. Ainsi on a complétement omis les alcalis contenus dans l'extrait chlorhydrique et c'est par la raison que leur présence n'avait pas encore été signalée, dans ce produit, à l'époque où cette analyse fut exécutée ; une autre erreur provient de ce que la combustion fut exécutée dans un courant d'oxygène, ce qui a amené une grande perte de phosphates alcalins.

La séparation du blanc d'œuf d'avec le jaune fut exécutée sans peine, en opérant sur des œufs durs.

Les proportions relatives du jaune et du blanc ne sont pas les mêmes dans tous les œufs.

4 œufs	ont donné	90,20	grammes	de blanc,	soit	60,60	p. 100
»	»	58,64	»	de jaune,	»	39,40	»
16 »	»	344,70	»	de blanc,	»	58,43	»
»	»	215,20	»	de jaune,	»	41,57	»
14 »	»	305,00	»	de blanc,	»	59,42	»
»	»	208,30	»	de jaune,	»	40,58	»

Voici les substances contenues dans 100 parties de blanc et de jaune :

	Blanc d'œuf.	Jaune d'œuf.
Chlorure de potassium.	25,67	»
» de sodium...	8,57	»
Potasse.............	5,43	5,94
Soude..............	12,49	4,82
Chaux..............	6,25	15,79
Magnésie...........	7,03	2,36
Sesquioxyde de fer....	2,09	1,85
Acide phosphorique...	15,28	68,26

Acide sulfurique......	0,84	»
» carbonique.....	9,01	»
» silicique.......	7,05	0,92

XI. *Analyse des cendres de la levure de bière, par M. W. Bull.*

La levure fut préalablement lavée à l'eau distillée ;

L'extrait aqueux de la levure carbonisée contenait.......	27,24 p. 100 de substances
L'extrait chlorhydrique......	37,70 »
Les cendres de charbon lessivé.	35,06 »

100 parties de chacune de ces matières renfermaient :

	Extrait aqueux.	Extr. chlorhydrique.	Cendres.
Chlorure de sodium.	0,69	»	»
Potasse...........	45,79	33,48	28,71
Soude............	0,29	0,39	0,60
Chaux...........	»	9,69	2,35
Magnésie.........	»	4,79	6,36
Sesquioxyde de fer..	»	0,52	1,16
Acide sulfurique....	»	0,20	»
» phosphorique.	52,22	50,93	60,82

Il faut remarquer qu'il y a quelque analogie entre ces résultats et ceux qu'on a obtenus avec les cendres de la chair de cheval.

Ils s'accordent, en outre, assez bien avec ceux que M. Mitscherlich a obtenus (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 656). La marche analytique de M. H. Rose semble plus longue ; mais le mode de destruction qu'il applique à la matière organique, végétale ou animale, est simple et rapide, et de tout point préférable aux procédés usités jusqu'à ce jour.

333. — Recherches analytiques sur la soude des cendres de bois ; par M. C. Bischof (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 193).

Les différentes indications que nous possédons sur la quantité de soude que contiennent les cendres de bois sont très-variées et ces résultats paraissent d'autant plus surprenants si l'on considère que d'après M. Berthier et M. Hertwig, l'eau extrait tous les sels alcalins des cendres de bois.

Ce dernier fait n'a été jusqu'ici contesté par personne; de nombreuses recherches faites par M. Bischof établissent néanmoins que la portion insoluble des cendres de bois renferme toujours une quantité *notable* de soude que l'on peut extraire au moyen de l'acide chlorhydrique.

Une autre conséquence de ces recherches c'est que les quantités relatives de soude et de potasse contenues dans les cendres de plantes ne sont nullement proportionnées aux quantités de potasse et de soude contenues dans le sol;

Que les cendres de chêne et de hêtre ne cèdent que des traces de soude à l'eau, et que le résultat est toujours le même quel que soit le terrain où ces végétaux ont pris racine.

On conçoit les causes qui peuvent amener des erreurs (voy. plus haut, p. 517) dans les déterminations de la soude des cendres végétales; une température trop élevée amène surtout une déperdition de cette substance. L'auteur a donc dû s'attacher à éviter cet écueil.

Le procédé qu'il a suivi revient, en principe, à celui que des considérations analogues avaient inspiré à M. H. Rose, c'est-à-dire, incinérer la substance à une température aussi basse que possible.

La marche suivie par M. Bischof est plus expéditive que celle de M. Rose; l'appareil du premier n'est autre que l'appareil de dessiccation de M. Liebig, exécuté sur une grande échelle.

L'aspirateur consiste dans un tonneau de 4 *ohms* (549 litres). Le tube de verre qui était destiné, dans le dessiccateur de M. Liebig à recevoir la substance à dessécher, est remplacé, dans l'appareil de M. Bischof, par une boîte en fer battu dans laquelle on brûle le bois à l'état de copeaux. L'air nécessaire à la combustion était amené par un flacon tritubulé, contenant environ deux pouces d'eau. La combustion eut lieu au rouge modéré; elle exigeait environ une heure pour une livre de bois; pendant ce temps, le tonneau se vidait une fois; l'incinération exigea deux heures, le tonneau se vida une seconde fois, mais en même temps on ouvrit la boîte disposée obliquement.

L'eau était colorée en brun; par l'évaporation, elle donna un gâteau de poix dont la cendre, brûlée dans l'appareil décrit, se montait environ à 1 gramme. Traitée par l'eau bouillante, elle ne communiqua à celle-ci aucune réaction alcaline, mais elle se troubla par le chlorure de baryum et par celui d'argent; il y avait encore de la chaux et de la soude, mais point de potasse.

L'auteur a encore fait quelques autres tentatives pour arriver à extraire complétement les alcalis du bois; ainsi il a fait bouillir cette matière dans de l'acide sulfurique, mais il n'a pas réussi, car, après avoir incinéré le résidu, il a encore obtenu des cendres alcalines.

Voici maintenant le procédé auquel il s'est arrêté pour doser les alcalis des cendres.

Dans le principe, on convertissait les sels alcalins en chlorures, à l'aide du chlorure de baryum; plus tard, l'auteur a employé la baryte caustique, puis il a transformé en chlorure en ajoutant de l'acide chlorhydrique.

Il a dosé la potasse à l'aide du bichlorure de platine qu'il a cherché à obtenir aussi neutre que possible en en évaporant la dissolution sur de l'eau bouillante.

Le bichlorure de platine destiné à doser la potasse fut additionné d'un peu de sel marin; on versa cette dissolution dans la dissolution concentrée de la cendre à examiner et on laissa reposer. Au bout de quelques heures, on recueillit le précipité sur un filtre et on le lava avec de l'alcool à 75 pour 100.

L'addition du sel marin au bichlorure de platine était nécessaire, parce que, sans cette précaution, on obtenait constamment un excès de potasse.

Et cependant M. Bischof a employé le bichlorure de platine pur pour éliminer la potasse des cendres dans lesquelles il recherchait la soude. Il est vrai qu'alors il fit des dosages comparatifs et parfois il fit des déterminations indirectes en transformant les chlorures en sulfates.

Quels que soient les soins que M. Bischof a donnés à ses expériences, il n'en est pas moins vrai que la substance principale qu'il recherchait, la soude, a toujours été dosée indirectement et par des moyens qui n'échappent nullement à la critique.

Si son travail justifie la conclusion que : *La cause des différences obtenues pour la soude par les différents chimistes, réside dans le procédé analytique qu'on a suivi*, il ne paraît pas justifier au même degré ses autres conclusions.

Cependant il paraît en résulter que les sels de soude des cendres de bois sont moins solubles que ceux de potasse, soit qu'ils préexistent comme tels, soit qu'ils aient acquis cette propriété par la calcination.

Dans tous les cas, la soude est de beaucoup inférieure à la potasse

dans les dissolutions aqueuses des cendres provenant des bois de chêne et de hêtre, peu importe que ces arbres soient venus sur un terrain trachytique, basaltique ou dolomitique ou sur un terrain d'alluvion.

Des cendres d'un chêne venu dans un terrain qui renfermait 5 fois plus de soude que de potasse ne contenaient que quelques centièmes de soude pour près de 1 de potasse.

Cependant, quoique très-peu abondante dans toutes ces cendres, la soude paraît néanmoins influencée par le terrain ; car le bois venu sur le terrain basaltique renfermait plus de soude que celui des terrains schisteux.

M. Bischof pense que dans le chêne et le hêtre, la soude joue un rôle très-subordonné ; qu'au contraire ces végétaux manifestent une grande préférence pour la potasse, de sorte qu'il ne saurait être question d'un remplacement de la potasse par la soude.

334. — Analyse des cendres de lin et du sol dans lequel le lin avait été cultivé, par MM. Mayer et Brazier (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXXI, p. 314).

Les analyses ont été faites avec du lin de Russie, provenant des provinces de l'Esthonie, de la Courlande et de la Livonie, sur la côte orientale de la mer Baltique et de l'intérieur de la Lithuanie; ces lins ont donc été cultivés entre 48° et 60° de latitude nord, et 22° et 28° de longitude est.

Pour préparer la cendre, on plaça une poignée de tiges sur une assiette en porcelaine et on la fit brûler lentement, puis on la fit chauffer dans un creuset de platine, sur une légère flamme de gaz ; de cette manière on convertit les sulfures en sulfates et on brûla complétement les parcelles de charbon qui avaient échappé à la combustion. Pour hâter l'oxydation des sulfures, on calcina parfois aussi avec de l'oxyde de mercure ; c'est ce qu'on a fait pour les cendres du lin de Lithuanie et d'Esthonie.

100 parties de ces cendres renferment :

	Livonie.	Courlande.	Lithuanie.	Esthonie.
Potasse.	43,42	37,44	36,61	25,70
Soude.	»	3,74	3,06	8,37
Chaux.	21,35	25,39	24,09	26,41
Magnésie	7,79	7,71	7,45	11,74
Sesquioxyde de fer. . .	1,15	1,13	1,04	1,02
Manganèse.	»	trace	»	»

Chlorure de sodium...	»	1,94	3,75	1,67
» de potassium.	1,31	»	»	»
Acide phosphorique...	10,94	8,31	14,30	15.47
» sulfurique......	5,66	5,89	3,65	4,64
Silice................	8,38	8,45	6,05	4,98

Nous rappelons ici les recherches de M. Kane sur les lins de Belgique (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 450, et 1848, p. 385). Si on compare les résultats obtenus par M. Kane avec ceux de MM. Mayer et Brazier, on trouve qu'ils se ressemblent en général, bien qu'on observe des différences dans les détails.

On voit dans ces analyses que le lin doit être rangé parmi les plantes les plus épuisantes; en effet, les cendres du lin de Belgique, aussi bien que celles du lin de Russie, renferment près de 40 p. 100 d'alcali et de 10 à 15 p. 100 d'acide phosphorique.

D'après M. Mac Adam, un rood (statute measure) de terre fournit environ 12,7 quintaux de lin pesé immédiatement après la récolte; si nous représentons par 3,53 la moyenne des cendres fournies par le lin; si, d'un autre côté, nous admettons que ces cendres renferment 39,58 p. 100 d'alcali et 12,51 pour 100 d'acide phosphorique, nous trouvons qu'une récolte de lin enlève à un rood de terre 12,21 livres d'alcali et 5,94 livres d'acide phosphorique.

Une récolte de froment enlève, d'après M. Way, à un rood de terre 7,5 livres d'alcali et 6,9 livres d'acide phosphorique. On voit par là que le lin est presque aussi épuisant que le froment, qui prend, d'ailleurs, à la terre presque moitié moins d'alcali que le lin.

Dans les cendres de lin analysées par MM. Mayer et Brazier, l'oxygène des bases est sensiblement le même; ce fait est à rapprocher du Mémoire de M. Magnus, que nous analysons plus haut, et dans lequel on arrive à un résultat contraire.

Les auteurs ont examiné des échantillons du sol arable sur lequel les lins de Russie avaient été cultivés. Les résultats analytiques ressemblent encore beaucoup à ceux que M. Kane a obtenus antérieurement; ils renferment beaucoup d'alcali et d'acide phosphorique. On en jugera par le tableau que voici :

Partie soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique.

	Livonie.	Courlande.	Lithuanie.	Esthonie.
Potasse.............	0,501	0,324	0,546	0,372
Soude..............	»	0,132	0,045	0,048

Chaux	0,375	0,781	0,498	0,795
Magnésie	0,200	0,130	0,180	0,361
Alumine	1,191	1,873	2,141	2,010
Sesquioxyde de fer	18,07	2,376	3,190	2,020
Manganèse	traces	traces	traces	traces
Chlorure de sodium	0,045	0,024	0,042	0,079
Acide sulfurique	0,153	0,088	0,120	0,161
» phosphorique	0,139	0,053	0,080	0,159
Matière organique	4,717	4,030	4,344	4,863
Résidu insoluble	91,063	89,487	88,472	88,236

Partie insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique.

Chaux	traces	1,8727	0,8778	2,0120
Alumine	11,627	6,1145	2,2452	5,7549
Sesquioxyde de fer. Acide phosphorique.	traces	traces	traces	traces
Acide silicique	79,341	81,50	85,093	80,567

335. — Analyse des cendres d'olivier; par M. Muller (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVII, p. 335).

M. Muller a analysé les cendres du bois, des feuilles et des fruits d'un olivier venu à Nice, afin de pouvoir apprécier la distribution des substances minérales dans ces différents organes.

Il a également examiné une petite portion du sol pris au pied de l'olivier en question.

Ce sol, séché à l'air, contenait sur 100 parties :

Eau hygrométrique	2,56
Acide carbonique	18,981
Substance organique	2,80
Alumine et phosphates	5,256
Chaux	23,992
Silice	39,322
Alumine, fer et manganèse	4,438
Chaux	0,122
Potasse	0,201

100 parties des différentes cendres renfermaient :

	Bois.	Feuilles.	Fruits.
Silice	2,71	2,94	4,45
Phosphate de fer et de manganèse	0,99	0,74	1,79
Chaux	44,67	39,57	12,55
Magnésie	1,64	3,65	3,49
Potasse	14,61	17,48	43,12
Acide carbonique	29,10	29,58	20,19
Chlorure de potassium	0,71	1,94	7,63
Acide sulfurique	2,19	2,12	0,95
» phosphorique	3,38	2,28	5,83
Cendres fournies par 100 parties de substance	0,58	6,45	2,61

On retrouve ici ce fait depuis longtemps constaté (voir entre autres *Annuaire de Chimie*, 1845, p. 496, 1849, p. 521), savoir que la chaux s'accumule dans les organes les plus anciens, et que l'inverse a lieu pour les combinaisons solubles de potasse et d'acide phosphorique dont on trouve le plus dans le fruit, puis dans la feuille.

336. — Analyse des cendres de pois et de colza; par M. BAER (*Archiv der Pharmacie*, t. CVII, p. 138).

La matière fut d'abord carbonisée avec soin, et, après avoir été épuisée par l'acide chlorhydrique, le charbon fut inciné dans un courant d'oxygène.

L'auteur a examiné, à la fois, les cendres de la paille et de la semence du végétal. Voici ses résultats :

	Pois.	Paille de pois.	Colza.	Paille de colza.
Phosphate de chaux ($3PhO^5,8CaO$)	21,66	7,23	28,23	9,62
» de magnésie ($PhO^5,2MgO$)	16,81	»	26,83	»
» de potasse ($PhO^5,2KO$)	33,33	»	27,95	»
Sulfate de chaux	2,77	10,61	»	9,69
Chlorure de potassium	2,94	16,56	»	8,77
» de sodium	»	0,51	»	14,55
Carbonate de chaux	»	34,48	»	12,28
» de magnésie	»	10,52	»	6,31
» de potasse	18,16	11,32	5,02	34,69
» de soude	»	»	1,45	»
Sesquioxyde de fer	0,65	1,24	2,65	0,67

Silice	2,38	2,48	0,62	0,92
Magnésie	»	4,60	»	»
Potasse	0,93	»	»	»
Sable	»	»	2,18	»
Acide carbonique	»	»	4,50	»

337.—Composition des cendres du blé sain et du blé charbonneux; par M. Petzhold (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. V, p. 15).

M. Petzhold a déterminé la composition des cendres du blé sain et du blé charbonneux.

100 parties de substance séchée à l'air ont donné les quantités suivantes de cendres :

Paille saine	5,275
Paille charbonneuse	3,220
Grains sains	1,900
Grains charbonneux	2,800

100 parties de cendres, déduction faite du sable, contenaient :

	CENDRES DE LA PAILLE		CENDRES DES GRAINS	
	saine.	charbonneuse.	sains.	charbonneux.
Potasse	15,48	15,03	25,81	26,69
Soude	3,13	5,51	2,68	7,19
Chaux	3,50	2,32	1,49	3,83
Magnésie	traces.	traces.	12,18	11,65
Peroxyde de fer et de mangan.	0,34	0,32	0,15	0,05
Chlore	0,04	traces.	traces.	traces.
Acide sulfurique	0,94	0,50	0,04	0,31
Acide phosphorique	4,08	10,39	57,31	50,00
Silice	72,43	65,92	0,33	0,26

338. — Analyse des cendres de bière; par M. Dickson (*Archiv der Pharmacie*, t. CVIII, p. 318).

Les différentes qualités de bière que M. Dickson a examinées se distinguent entre autres par les prix; nous mettrons donc ces prix à la tête de chaque colonne.

	3 sh.	1. sh. 6 p.	1 sh.	2 sh.	2 sh.
Cendres fournies par 100 parties.........	4,8	4,152	7,626	9,001	14,579
Potasse..............	24,547	3,162	17,570	16,032	22,879
Soude...............	34,429	58,508	31,285	50,820	30,521
Chaux...............	1,203	0,874	1,536	1,306	1,335
Magnésie	0,399	1,032	2,163	0,097	1,272
Chlore	5,095	6,450	8,802	7,420	10,919
Acide sulfurique......	2,131	6,277	7,072	4,526	4,973
» phosphorique..	25,657	17,622	16,657	10,279	12,859
Silice...	6,539	6,075	14,945	9,520	15,242

Les prix que nous indiquons se rapportent au gallon de chaque variété de bière.

339. — Analyse des cendres de la graine de garance; par M. Schiel (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXIX, p. 143).

Les graines provenaient de la garance d'Avignon ; elles ont fourni 8,14 pour 100 de cendres, qui, sur 100 parties, étaient composées de la manière suivante :

Potasse.........................	17,77
Soude..........................	5,48
Chaux..........................	26,45
Magnésie et trace de manganèse......	2,20
Sesquioxyde de fer.................	3,30
Chlorure de sodium................	9,11
Acide sulfurique..................	2,66
» phosphorique.................	4,51
Silice..........................	17,01
Acide carbonique..................	9,81
Charbon.........................	1,54

340. — Analyse de la cendre de betterave; par M. Griepenkerl (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXIX, p. 360).

La racine examinée appartient à la variété *beta cicla altissima.*

Elle renferme de 87 à 88 pour 100 d'eau.

La substance, séchée à 100°, a fourni de 7 à 8 pour 100 de cendres.

100 parties de cendres renferment :

Potasse	38,79
Chaux	1,86
Magnésie	2,23
Sesquioxyde de fer	0,27
Chlorure de sodium	12,94
» de potassium	9,75
Acide sulfurique	1,75
» phosphorique	8,17
» silicique	0,15
» carbonique	17,46
Sable	6,73

341. — Analyse des cendres d'asperges et de choux de Bruxelles; par M. Schlienkamp (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 319).

La carbonisation a été faite à une température aussi basse que possible et le charbon a été épuisé par l'eau bouillante avant d'être inciné.

100 parties de cendres renferment :

	Asperges.	Choux.
Potasse	19,28	14,05
Soude	1,92	»
Chaux	13,32	21,32
Magnésie	5,35	12,42
Sesquioxyde de fer	4,31	2,35
Protoxyde de manganèse	1,17	»
Chlorure de potassium	6,73	»
» de sodium	»	7,09
Acide phosphorique	15,45	19,69
» silicique	10,58	5,42
» sulfurique	6,27	»
» carbonique	8,81	9,73
Charbon	2,16	3,47
Sable	3,45	2,83

Les asperges fraîches ont donné 6,40 pour 100 de substance desséchée, et 0,426 pour 100 de cendres.

Par conséquent, les asperges sèches ont fourni 6,40 pour 100 de cendres.

342 — Analyse des cendres de navets; par M. Stammer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 294).

Les incinérations ont été faites dans la moufle, mais à une température inférieure à celle à laquelle les cendres entrent en fusion.

100 parties de ces cendres ont donné :

	Feuilles du brassica oleracea.	Tubercules du brassica rapa.
Potasse..................	41,45	42,71
Chlorure de potassium.....	9,33	9,80
Chaux....................	12,64	12,07
Magnésie	3,21	1,51
Acide phosphorique.......	13,71	14,18
» sulfurique..........	7,12	9,16
» silicique...........	0,35	0,98
» carbonique.........	12,42	8,03
Phosphate de sesquioxyde de fer..................	1,10	1,40
Sable et charbon.........	2,23	1,09

Les feuilles du brassica oleracea ont perdu 93,44 pour 100 d'eau et la masse desséchée contenait 11,62 pour 100 de cendres.

Les navets blancs ont perdu 93,31 pour 100 d'eau et le résidu sec a fourni 7 pour 100 de cendres.

343. — Rapport sur les expériences faites par l'Institut agronomique de Prusse sur l'épuisement du sol; par M. Magnus (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVIII, p. 447).

La question que l'Institut agronomique de Prusse s'est proposé de résoudre est la suivante : Quelles sont les proportions des substances inorganiques que le sol doit contenir pour être susceptible d'une culture déterminée ?

Pour résoudre cette question, on a adopté la marche suivante : On examina d'abord le sol, puis on cultiva le même végétal aussi longtemps qu'il prospérait encore; après quoi on devait de nouveau examiner le sol.

La terre arable soumise à l'analyse a été prise sur 10 à 12 points

du lot de terre affecté aux expériences ; on a bien mélangé les échantillons, et on a soumis le mélange intime à l'analyse.

Les expériences ont été faites sur 14 points différents du territoire prussien, et pour ne pas trop les compliquer, on ne cultivait que des pois et du colza, végétaux, dont l'action épuisante est assez prononcée. Le champ destiné aux expériences devait, l'année précédente, avoir été fumé avec de l'engrais de bêtes à cornes, et cultivé en pommes de terre ; car on pensait qu'à l'aide d'une culture préalable de cette plante sarclée, on arriverait à un sol aussi homogène que possible.

Les expériences ont commencé au printemps 1846. Pour donner une autorité suffisante aux résultats analytiques obtenus avec les échantillons de terre arable, on fit analyser chaque échantillon par trois chimistes différents ; on obtint ainsi 42 analyses de terre arable que nous croyons superflu de transcrire, attendu qu'elles ne s'accordent pas entre elles, ce qui fait dire à M. Magnus que ces 42 analyses nous apprennent au moins que jusqu'à ce jour on a attribué aux analyses de terre arable plus d'importance qu'elles ne méritent. Il n'y a un accord réel entre les résultats qu'une seule fois, les 3 analyses qui ont été faites sur un même échantillon de terre ont accusé la même proportion d'acide phosphorique ; ce fait va devenir très-utile, tout à l'heure, quand on aura pris connaissance des résultats obtenus avec les cendres de pois et celles du colza, résultats qu'on trouvera consignés ci-après, et dans lesquels on a fait abstraction du sable et de l'acide carbonique.

Tableau I.

POIS.

TOTALITÉ DES CENDRES.	1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
	2,1	2,61	3,25	4,27	3,40	2,99	3,19	2,53	2,27	2,69	1,61	3,11	3,34	2,78	3,01	
Elles renferment sur 100 parties :																
Chlore	1,75	1,56	1,97	2,48	3,31	0,36	1,12	»	1,59	2,55	6,50	1,58	»	0,13	1,91	
Acide sulfurique	0,43	1,18	0,45	4,71	1,78	3,84	4,15	4,67	0,09	9,46	0,18	1,79	4,17	0,04	1,15	
» phosphorique	46,30	41,22	40,88	31,39	33,69	34,91	37,65	39,50	34,28	30,14	38,42	37,64	44,42	44,41	38,35	
» silicique	0,44	0,39	0,33	»	0,76	1,19	0,28	0,44	0,73	0,47	0,49	2,63	»	0,20	0,66	
Sesquioxyde de fer	0,52	0,59	»	3,83	0,63	0,41	1,97	0,32	1,15	0,29	0,77	0,97	1,47	0,32	1,37	(Phosphate)
» de manganèse	0,17	»	»		»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	
Alumine	0,17	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	
Chaux	8,16	5,63	4,80	3,44	4,63	2,26	4,81	4,09	6,75	3,74	4,76	12,79	2,21	2,71	4,64	
Magnésie	9,70	7,46	8,12	9,19	8,41	9,65	7,60	8,37	9,01	8,12	7,77	6,54	7,03	7,35	6,79	
Potasse	31,21	42,64	43,44	45,52	43,22	45,32	40,12	39,73	45,57	42,06	39,88	36,12	40,70	43,66	44,64	
Soude	»	»	»	»	3,57	»	2,49	1,27	0,64	2,51	2,46	»	»	»	»	
Phosphate de chaux et de magnésie	1,31	»	»	»	»	»	»	»	0,19	»	»	»	»	»	»	
Oxyde de cuivre	0,12	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	

PAILLE.

TOTALITÉ DES CENDRES.			3,43	3,62	3,39	3,90	6,80	3,90	6,59	6,49	3,91	5,28	7,57	3,76	3,38
Elles renferment sur 100 parties :															
Chlore			8,65	5.53	6,80	3,77	8,51	2,38	16,16	9,08	2,74	10,83	14,77	2,22	3,69
Acide sulfurique			8,48	5,54	5,04	3,59	8,85	4,41	7,02	16,02	0,76	8,28	7,18	1,81	3,15
» phosphorique			11,14	6,31	4,32	7,36	9,85	11,99	8,42	3,34	18,15	4,70	7,60	15,37	7,79
» silicique			0,75	2,32	3,57	5,15	5,82	21,35	9,77	0,56	8,03	3,29	8,32	2,80	2,30
Sesquioxyde de fer / » de manganèse			0,59	3,53	0,57	0,99	1,96	2,04	0,32	0,90	1,75	1,65	1,56	»	2,23
Chaux			36,94	36,25	40,10	47,10	41,45	32,98	17,30	26,46	36,44	36,36	21.02	36,66	46,09
Magnésie			8,39	8,42	8,00	10,77	5,31	4,53	3,29	13,89	8,73	12,86	4,27	5,85	4,84
Potasse			9,92	33,49	30,23	22,27	13,31	17,09	35,85	19,92	22,71	0,35	36,52	29.96	29,95
Soude			15,13	»	1,37	1,19	5,37	3,23	1,71	8,17	1,31	24,16	1,66	5,86	0,22
Oxyde de cuivre			»	»	»	»	»	»	0,16	»	»	»	»	»	»

Tableau II. **COLZA** (SEMENCES).

TOTALITÉ DES CENDRES.	3,36	4,03	4,44	4,73	5,19	4,89	4,90	2,44	4,87	4,4	4,79	4,18
Elles renferment en 100 parties :												
Soufre	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Chlore	0,11	»	0,11	0,00	0,52	0,10	traces	0,06	0,30	»	»	0,98
Acide sulfurique	0,59	0,73	0,54	0,29	6,75	1,22	»	1,36	6,06	2,72	»	1,88
» phosphorique	44,15	47,49	46,98	44,31	39,14	44,89	47,30	41,45	36,75	40,07	40,68	44,16
» silicique	0,83	»	1,13	0,00	5,99	1,14	0,69	0,71	»	1,40	0,80	1,64
Sesquioxyde de fer	1,00	2,40	0,63	5,62	1,71	0,84	2,92	0,75	16,14	3,34	1,12	2,66
» de manganèse	»	»	»	»	»	0,23	»	»		»	»	»
Chaux	15,89	14,65	13,20	26,46	11,81	14,48	15,95	11,37	6,36	12,95	16,56	27,82
Magnésie	12,95	12,03	11,65	21,46	11,08	13,14	10,86	13,05	11,82	13,57	10,45	8,22
Potasse	24,38	22,70	25,75	1,85	22,46	23,98	21,35	29,49	21,85	25,19	27,49	13,65
Soude	0,10	»	»	»	0,53	»	0,93	1,77	»	0,34	2,41	»

COLZA (PAILLE).

TOTALITÉ DES CENDRES.			4,363		6,008	3,51	5,72	2,85	4,28	5,181	3,976	3,806
Chlore			23,81	5,79	6,99	10,00	16,19	4,13	4,88	»	4,79	3,00
Acide sulfurique			9,08	4,21	10,45	8,00	7.01	1,05	12,43	8,82	5,04	9,07
» phosphorique			5,69	7,08	4.79	7,63	5,85	5,62	3,05	9,54	11,82	7,66
» silicique			1,00	5,08	4,65	3,02	1,14	11,88	»	17,12	3,57	7,81
Sesquioxyde de fer			traces	0,21	1,59	1,89	0,83	2.17	5,52	1,59	13,96	1,75
» de manganèse			»	»	»	0,27	»	»		»	»	»
Chaux			23,95	43,62	28,65	32,79	19.66	31,00	24,39	21,31	26,03	30,61
Magnésie			3,06	8,97	4,98	4,67	6,16	9,27	10,31	3,94	2,78	5,13
Potasse			9,71	16,34	36,90	9,83	36.45	33,04	38,76	33,64	24,31	35,79
Soude			23,68	8,69	1,00	24,17	7,12	2,84	»	4,03	7,70	traces

Presque toutes ces analyses ont été faites à une époque antérieure à la publication des perfectionnements dont le mode d'incinération a été l'objet ; c'est, sans doute, dans ce fait qu'il faut chercher, en partie, la cause des divergences que l'on trouve dans les résultats, mais néanmoins il en résulte des faits qui ne sont pas dénués d'intérêt.

Ainsi, il paraît que la proportion des substances minérales est beaucoup plus constante dans les semences que dans la paille ; c'est ce qui a lieu surtout quand on compare entre elles les proportions de chlore et d'acide phosphorique fournies par la paille ou par les semences. Ainsi, dans les graines de colza, le chlore ne dépasse jamais 1 pour 100, tandis que dans la paille, il oscille entre 2,38 et 3 pour 100. Non-seulement les extrêmes sont plus rapprochés dans les cendres de graines, mais encore la limite des oscillations entre les différentes analyses est moins étendue que chez la paille.

Les précédentes analyses ne confirment pas le remplacement isomorphique des bases, dans les organes des végétaux, car si des oxydes obtenus on retranche ceux qui sont nécessaires pour neutraliser les acides sulfurique et phosphorique, ainsi que le chlore, on obtient un reste dont l'oxygène n'est constant ni pour le colza, ni pour les pois, ni pour la paille de ces plantes.

Les 3 analyses, faites avec une des terres arables qui ont concouru à ces expériences, celle de Cartlow en Poméranie, ces analyses faites par MM. Bœdecker, Marchand et Trommer, s'accordent sur l'acide phosphorique qui s'y élève à 0,0073 pour 100. Pendant trois années, cette terre a fourni du colza dont le produit a été de beaucoup le plus considérable la troisième année. Voici, en effet, le tableau des produits :

Année.	Grains.	Paille.	Balle.
1846	216 livres	2,372 livres	400 livres
1847	88 »	1,600 »	292 »
1848	600 »	2,460 »	632 »

La graine de colza, recueillie en 1846 à Cartlow, a fourni 4,89 pour 100 de cendres contenant 44,9 pour 100 d'acide phosphorique; d'où il résulterait que ce colza renferme 2,2 pour 100 de cet acide. La paille de la même année a donné 3,5 pour 100 de cendres renfermant 7,6 pour 100 d'acide phosphorique, ce qui ferait 0,26 pour 100 d'acide phosphorique pour la paille. Si on admet que

la composition du colza est restée la même pendant les trois ans, les 904 livres de graine renfermeront 19,88 livres d'acide phosphorique, et les 6432 livres de paille en contiendront 16,72 livres, en tout 36,60 livres d'acide phosphorique, sans compter celui qui a été perdu avec la balle. Les 36,60 livres forment les 0,018 centièmes de la terre arable dans laquelle les analyses n'ont constaté que 0,0073 pour 100 d'acide phosphorique. Il suit de là qu'il est inutile de donner aux végétaux beaucoup plus de substance qu'il n'en faut à leur développement.

Il sera intéressant d'examiner combien de temps le colza pourra être cultivé avec succès dans cette terre de Cartlow si peu riche en acide phosphorique, et de voir si l'acide phosphorique diminuera dans la graine ou s'il y restera constant.

311. — Sur la composition chimique du liquide contenu dans les appendices du népenthès; par M. Voelcker (*Philosophical Magazine,* t. XXXV, p. 192).

On sait que le *népenthès*, cette remarquable plante des déserts, se caractérise par les appendices en forme d'amphore qui terminent ses feuilles; ces appendices sont remplis d'une eau fraîche et potable qui a, de tout temps, vivement intéressé les savants. D'après les botanistes, cette eau ne différerait en rien de l'eau pure.

M. Treviranus trouva, dans la couronne florale de la *maranta gibba*, une eau insipide qui ne fut pas examinée ; le même physiologiste examina la sécrétion aqueuse de l'*amomum zerumbet* ; ce liquide n'était autre que de l'eau pure contenant un peu de mucus et de fibrine végétale.

Les feuilles du *calladium distillatorium*, sécrètent, à leur partie inférieure et vers leur pointe, un liquide dont la quantité, par feuille adulte, peut s'élever à une demi-pinte chaque nuit. D'après M. Williamson, cette sécrétion n'est autre chose que de l'eau pure renfermant très-peu de matière organique.

Linné considère les appendices du *népenthès* comme un réservoir naturel destiné à fixer les eaux de pluie ; il pensait donc que le liquide provenait de la pluie, et il rejetait l'opinion d'après laquelle il serait le résultat d'une sécrétion. Cette opinion fut combattue par Treviranus, qui trouva, dans les appendices, un organe spécialement affecté à la sécrétion de ce liquide.

L'eau du népenthès a déjà été l'objet d'une étude chimique ;

M. Turner prétend y avoir rencontré de l'acide oxalique et il annonce qu'elle dégage une odeur de pommes cuites quand on la fait bouillir.

M. Voelcker a examiné l'eau des appendices de différents népenthès venus dans le jardin botanique d'Édimbourg. Cette eau possède une saveur fraîche, nullement acide, quoiqu'elle rougisse légèrement le tournesol. Chauffée, elle demeure parfaitement limpide, mais elle jaunit quand on la fait évaporer; le résidu est très-hygroscopique, se dissout complétement dans l'eau et rougit rapidement le tournesol.

Ce résidu, soumis à l'analyse, a donné en 100 parties :

Substance organique, notamment, acide malique et acide citrique	38,61
Chlorure de potassium	50,42
Soude	6,36
Chaux	2,59
Magnésie	2,59

345. — Mémoire sur le ligneux de la canne créole cultivée à la Havane; par M. Casaseca (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXV, p. 321).

L'auteur constate d'abord que la canne créole desséchée à l'étuve perd 77 pour 100; le résidu épuisé par l'eau et séché de nouveau pèse encore 11 pour 100, d'où l'on peut établir la composition suivante :

Eau	77
Sucre et matières solubles	12
Ligneux et matières adhérentes	11

La même canne pelée fraîche contenait :

Eau	77,8
Sucre et matières solubles	16,2
Ligneux et matières adhérentes	6,0

L'écorce détachée de la canne pelée renfermait :

Eau	69,5
Sucre et matières solubles	11,5
Ligneux	19,0

En rapprochant ces analogies on conclut que le ligneux est condensé à la périphérie, *dans l'écorce*, tandis que le sucre est amoncelé au centre, dans *la canne pelée*.

Tel est le résultat principal obtenu par M. Casaseca : il fait valoir en même temps les avantages qu'il y aurait à traiter, en pratique, une canne *pelée* à la place d'une canne revêtue de son écorce. Mais il ne se cache pas que la machine propre à décortiquer la canne à sucre est encore à trouver. L'invention se fera-t-elle attendre longtemps ?

M. Casaseca fournit aussi quelques indications sur l'incinération de la canne créole.

Il a épuisé la canne pelée par l'eau bouillante, et le ligneux ainsi obtenu a été incinéré dans une capsule de platine : il en a retiré un poids de cendres qui, rapporté au poids de la canne fraîche, n'en exprime que 0,160 pour 100 ; proportion minime qui est loin d'atteindre le centième du poids de la canne pelée. Le même traitement exécuté sur le ligneux provenant de l'écorce a fourni 0,228 pour 100.

L'examen chimique de la partie insoluble des cendres a montré que la canne pelée contient du silicate de chaux, aussi des traces de fer et de manganèse, tandis que l'écorce est composée de silicate de chaux avec beaucoup de silicate de fer.

L'examen microscopique de la silice la montre cristallisée en prismes.

Il est à regretter que M. Casaseca n'exprime pas ses résultats d'une manière complète et sous forme de tableaux réguliers.

346. — Sur la structure et la composition chimique de la canne à sucre; par M. Payen (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXVIII, p. 613).

L'auteur se livre à un examen très-minutieux de la structure de la canne; il en étudie la composition botanique, le réactif en main, puis il résume ainsi les nombres analytiques :

CANNE D'OTAÏTI A L'ÉTAT DE MATURITÉ.		CANNE AU TIERS DE SON DÉVELOPPEMENT.	
Eau	71,04	Eau	79,70
Sucre	18,02	Sucre	9,06
Cellulose et matière ligneuse	9,56	Cellulose et matière ligneuse incrustante	7,03
Albumine et trois autres matières azotées	0,55	Albumine et trois autres substances azotées	1,17
Cérosie, matière verte, substance colorante jaune, matières colorables en brun et rouge carmin, substances grasses, huile essentielle, matière aromatique, matière déliquescente	0,35	Amidon, cérosie, matière verte, substance colorante jaune, matières colorables en brun et rouge carmin	1,09
Sels insolubles, 0,12; et solubles, 0,16; phosphates de chaux et de magnésie, alumine, sulfate et oxalate de chaux, acétates, malates de chaux, de potasse et de soude, sulfate de potasse, chlorure de potassium et de sodium	0,28	Matières grasses et aromatiques, substance hygroscopique, huile essentielle, sels solubles et insolubles, silice, alumine	1,95
Silice	0,20		
	100,00		100,00

347. — Composition comparative de divers fourrages récoltés sur des terres ordinaires et sur des terrains salés; par M. Payen (*Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XVI, p. 280).

FOURRAGES.	Eau pour 100.	Cendres pour 100 de matières normales.	Cendres pour 100 de matières sèches.	Azote pour 100 de matières normales.	Azote pour 100 de matières sèches.	Azote pour 100 de matières organiques.	CHLORURE DE SODIUM	
							Pour 100 de cendres.	Pour 100 de matières sèches
Foin de Saint-Gilles (terrain salé)......	13,00	7,99	9,19	1,49	1,729	1,89	32,86	3,02
Foin d'Orange récolté en mai (terrain non salé).............	13,05	8,44	9,71	1,39	1,19	1,54	14,93	1,45
Foin d'Orange récolté en juillet (terrain non salé)..........	13,08	8,57	9,86	1,49	1,723	1,91	15,82	1,56
Foin d'Orange récolté en octobre (terrain non salé)..........	14,00	8,29	9,65	1,70	1,98	2,20	12,74	1,23
Paille récoltée sur un terrain salé........	11,00	6,09	6,85	»	»	»	14,59	1,00
Paille récoltée sur un terrain ordinaire non salé..........	10,00	3,99	4,44	»	»	»	14,18	0,63

348. — Influence du sol et des engrais sur la production du sucre dans la betterave; par M. Hlubeck (*Archiv der Pharmacie*, t. CVIII, p. 204).

On a expérimenté sur 10 lots de terrain, sur lesquels on a cultivé, en 1846, 100 betteraves obtenues par des semences et repiquées en 1847.

NATURE DU SOL.	Racines produites en 1846.	Sucre.	Racines produites en 1847.	Sucre.
	kilog.	p. 100.	kilog.	p. 100.
Marécageux........................	48,5	11,8	34	10,2
Argileux avec mauvaises herbes......	80	11,7	55,5	13,2
Terrain riche en humus....	88,5	9 8	46	11,0
Argileux avec 25 kil. de fumier de cheval	38	10,0	30,5	11,4
» 50 » »	60	9,6	45,5	13,2
» 75 » »	59	11,8	45	11,8
» 25 » de bétail	53	11,0	36,5	11,4
» 50 » »	68	11,0	46	12,0
» 75 » »	93,5	9,2	53	14,0
Argileux avec du sang délayé........	78	10,0	68	13,0

349. — Sur les substances minérales nécessaires au développement d'une espèce végétale; par le duc de Salm Hortsmar (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 193).

Les recherches ont été faites avec de l'avoine; elles avaient pour but de faire connaître les substances minérales qui sont indispensables au développement de cette graminée. L'auteur a choisi ce végétal à cause de l'importance des plantes de la famille des graminées, et parce que, même dans une chambre, l'avoine donne des épis capables de mûrir.

En variant les différentes conditions et en opérant comme nous allons le dire, l'auteur est arrivé à cette conclusion que :

Les matières inorganiques absolument nécessaires à la végétation de l'avoine paraissent être : *la silice*, *l'acide phosphorique*, *l'acide sulfurique*, *la potasse*, *la chaux*, *la magnésie*, *le fer et le manganèse.*

L'auteur s'est avant tout attaché à trouver un milieu qui fût exempt de matières inorganiques et dans lequel on pût faire germer des graines. Le charbon qu'on obtient quand on fait calciner le sucre candi pur réunit parfaitement ces conditions. On l'a préparé sur une plaque de porcelaine placée dans le moufle d'un fourneau à réverbère qu'on avait eu soin de protéger contre les cendres. Après avoir pulvérisé le produit, on l'a soumis à une seconde calcination, afin d'achever la destruction des hydrogènes carbonés qui pouvaient encore s'y trouver, et qui sont, comme on sait, très-nuisibles à la végétation.

Les expériences furent faites dans des vases en étain hauts de 5 pouces $\frac{1}{2}$, larges en haut de 2 pouces $\frac{1}{8}$, et dans le fond $\frac{5}{8}$ de pouce. Ces vases ont été recouverts à l'intérieur d'une couche de cire blanche pour préserver les racines du contact du métal; dans chacun de ces vases on a placé 75 grammes de charbon de sucre, auquel on mélangeait les matières minérales dont on voulait étudier l'action. Afin d'obtenir un mélange bien homogène, on broya d'abord les substances minérales avec un peu de charbon, puis on ajouta cette poudre dans le reste du charbon et l'on mélangea bien dans une capsule.

Les substances solubles ont été dissoutes dans 20 grammes d'eau et le charbon fut imprégné de cette dissolution. Avec $0^{gr},1$ de nitrate d'ammoniaque, on employait encore 15 grammes d'eau, l'ex-

périence ayant fait reconnaître l'utilité de cet excès d'eau. Quand on n'ajoutait au charbon aucune substance soluble dans l'eau, et surtout pas de silicate alcalin, on avait soin de l'humecter avec 20 grammes d'eau, après y avoir introduit les substances insolubles. On plaça la graine dans le charbon ainsi préparé, après avoir éprouvé un commencement de germination dans du charbon parfaitement pur.

Les jeunes plants d'avoine furent arrosés avec de l'eau distillée et placés sur une fenêtre exposée au soleil et au midi.

Les substances minérales qui ont servi dans ces expériences furent préparées avec beaucoup de soin, et on constata leur pureté par des essais préalables. Les silicates de potasse et de soude furent obtenus en faisant dissoudre à chaud de la silice non calcinée dans une lessive alcaline concentrée. Le phosphate de chaux fut préparé par double décomposition, au moyen du nitrate de chaux et du phosphate d'ammoniaque. L'oxyde de fer le fut en précipitant le nitrate de fer par du succinate d'ammoniaque et en calcinant le précipité. de manière à produire un mélange de sesquioxyde et de protoxyde.

Voici maintenant les expériences telles que M. de Salm Horstmar les fit :

1. Semée dans du charbon pur, dépourvu de substances minérales ou azotées et simplement arrosée avec de l'eau distillée, la graine d'avoine a produit une plantule très-chétive ne pesant que $0^{gr},05$ après la dessiccation.

2. Le charbon a été humecté avec une dissolution formée de 20 grammes d'eau et de $0^{gr},04$ de carbonate d'ammoniaque; cette dissolution servit pendant toute la durée de l'expérience. Le résultat consistait dans une plante très-chétive, mais possédant des feuilles vertes, plus longues que dans le n° 1. La tige haute de 7 $\frac{1}{2}$ pouces a porté une fleur mais pas de fruits; la plante sèche pesait $0^{gr},05$.

3. Avec une dissolution formée de $0^{gr},1$ de carbonate d'ammoniaque et de 20 grammes d'eau, la plante mourut après avoir poussé la première feuille; la dissolution était trop concentrée.

4. Le charbon a été arrosé de 20 grammes d'eau, puis d'une dissolution de $0^{gr},1$ de nitrate d'ammoniaque dans 20 grammes d'eau et enfin arrosé encore de 15 grammes d'eau; le végétal mourut après avoir poussé la seconde feuille. Les racines étaient très-courtes et toutes recourbées vers la surface du charbon.

5. Le charbon fut additionné des substances minérales qui suivent :

0,075	gramme	de silice	silicate de potasse
0,030	»	de potase	silicate de potasse
0,050	»	carbonate de chaux	
0,040	»	phosphate »	
0,030	»	sulfate »	
0,020	»	carbonate de magnésie	
0,020	»	oxyde de fer contenant du manganèse.	

La tige est arrivée à une longueur de 11 pouces sans produire de tiges latérales ; la plante maladive a porté 3 fleurs qui n'ont pas fructifié ; les feuilles courtes étaient vertes. Desséchée, la plante pesait $0^{gr},1$.

6. On a employé les substances minérales et les sels ammoniacaux dans les proportions que voici :

0,075	gramme	de silice	silicate de potasse
0,030	»	de potasse	silicate de potasse
0,500	»	carbonate de chaux	
0,050	»	» de magnésie	
0,100	»	phosphate de chaux	
0,100	»	sulfate »	
0,050	»	nitrate d'ammoniaque	
0,030	»	» de chaux.	

La tige était faible ; elle atteignait une longueur de 25 pouces et porta cinq fleurs et autant de fruits imparfaits. Les mérithalles étaient recouverts par des gaînes. Les feuilles chétives étaient d'une couleur jaune verdâtre ; la plante sèche pesait $0^{gr},37$.

7. Point de silice ; mais mélange que voici :

0,064	gramme	nitrate de potasse	dissous dans 20 grammes d'eau
0,500	»	carbonate de chaux	
0,050	»	» de magnésie	
0,100	»	phosphate de chaux	
0,100	»	sulfate »	
0,030	»	nitrate d'ammoniaque	dissous dans 20 gr. d'eau
0,030	»	» de chaux	dissous dans 20 gr. d'eau

On a pris un peu moins de carbonate d'ammoniaque pour compenser l'azote en plus qui se trouve dans le nitre.

L'avoine arriva à une longueur de 9 pouces; elle était couchée, maladive, étiolée ; les mérithalles étaient enveloppés par les gaînes des feuilles ; il ne s'est produit qu'une fleur qui n'a pas fructifié.

La plante sèche pesait $0^{gr},13$.

8. Point de potasse ; mélange dans les proportions suivantes :

1,00 gramme	silice hydratée	
0,50 »	carbonate de chaux	
0,05 »	» de magnésie	
0,10 »	phosphate de chaux	
0,10 »	sulfate »	
0,05 »	nitrate d'ammoniaque	dissous dans 20 gram. d'eau.
0,03 »	» de chaux	

La plante succomba avant le développement de la seconde feuille ; une seconde graine se développa peu ne porta pas de fleurs et n'atteignit que 2 ½ pouces de longueur ; ses racines étaient longues et grêles.

9. Point de potasse ; mélange employé dans les proportions suivantes :

Silice gélatineuse..........	0,55	
Carbonate de chaux........	0,50	
» de magnésie......	0,02	
Phosphate de chaux........	0,04	
Sulfate »	0,02	
Nitrate »	0,03	dissous dans 20 grammes d'eau

La silice a été également délayée dans 20 grammes d'eau et mélangée avec le charbon.

La plante poussa 6 feuilles et pas de fleurs ; elle atteignit une longueur de 3 pouces.

10. Point de chaux.

Silice................	0,075	à l'état de silicate
Potasse..............	0,030	dissous dans 20 grammes d'eau.
Carbonate de magnésie..	0,070	
Phosphate de magnésie et d'ammoniaque	0,080	
Sulfate de potasse......	0,020	dissous dans 20 grammes d'eau
Nitrate d'ammoniaque...	0,040	

La plante mourut sans produire une seconde feuille. Les racines, longues d'un demi-pouce, étaient courbées de bas en haut. Une deuxième expérience donne le même résultat.

11. Au mélange précédent on ajouta :

0,5 de carbonate de chaux.

La plante qui se produisit était pâle mais aussi vigoureuse que celle du n° 6. D'où il suit que dans la précédente expérience le végétal est mort faute de chaux.

12. Point de magnésie.

Silice, potasse et chaux comme doses..........	10 et 11 puis	
Phosphate de chaux.......	0,10	
Sulfate de »	0,10	
Nitrate d'ammoniaque. ...	0,05	dans 20 grammes d'eau
« de chaux.........	0,03	

La plante, qui arriva jusqu'à 13 pouces, était penchée ; les trois premières feuilles étaient vertes, son poids était de 0,32 gramme.

13. Point d'acide phosphorique.

Même mélange que dans le n° 6, moins le phosphate.

Plante longue de 16 pouces, feuille vert foncé, courtes et minces, tige frêle. 3 fleurs et une graine. Le poids était de 0,17 gramme.

14. Point d'acide sulfurique. Même mélange que pour le n° 6, moins le sulfate de chaux.

Plante de 11 pouces, feuilles vertes et plus faibles que dans la précédente expérience. 2 fleurs et pas de fruits.

Poids de la plante sèche, 0,12 gramme.

15. Ni acide sulfurique, ni acide phosphorique. Le reste comme pour le n° 6, moins le phosphate et le sulfate, plus 0,05 gramme de nitrate d'ammoniaque.

La plante atteignit 16 pouces, elle produisit des feuilles vertes, deux fleurs, mais point de fruits. Son poids, à l'état sec, était de 0,12 gramme.

16.

Silice.......................	0,075	dans 20 grammes d'eau
Potasse......................	0,030	
Nitrate d'ammoniaque.........	0,050	» »

La plante mourut dès la deuxième feuille.

17. Mélange précédent plus :

Carbonate de chaux	0,50
» magnésie	0,05
Phosphate de chaux	0,01
Sulfate »	0,01
Chlorhydrate d'ammoniaque	0,02
Nitrate de chaux	0,03

Plante de 9 pouces; feuilles chétives, verdâtres; mérithalles recouverts de la gaîne. 3 fleurs, point de fruit.

La plante sèche pesait 0,24 gramme.

18. Ni carbonate de chaux ni magnésie.

Silice	0,075	dans 20 grammes d'eau
Potasse	0,030	
Phosphate de chaux	0,040	
Sulfate »	0,030	
Nitrate d'ammoniaque	0,100	» »

La plante, qui atteignit 15 pouces, produisit des feuilles jaunâtres; la tige était penchée, les mérythalles étaient enveloppés dans la gaîne. 4 fleurs, mais point de fruit. Desséchée, toute la plante ne pesait que 0,21 gramme.

19. Mélange précédent augmenté de :

0,01 de soude remplaçant 0,01 de potasse.

Carbonate de chaux	0,05
» de magnésie	0,02

Le végétal n'arriva qu'à 7 pouces de longueur, les feuilles étaient jaunâtres. Les mérithalles restèrent enveloppés dans leurs gaînes.

La plante sèche pesait 0,1 gramme.

20. Mélange précédent moins la soude plus 0,1 de protoxyde de fer contenant du sesquioxyde.

La plante est plus vigoureuse qu'avec les précédents mélanges. Les feuilles étaient longues de 12 pouces et large d'un demi; feuilles vertes portant sur le milieu des taches grises. Les feuilles étaient plus nombreuses qu'elles ne le sont d'ordinaire chez l'avoine.

La plante atteignit 13 pouces sans produire de feuilles. Desséchée elle ne pesait que 0,4 gramme.

21. Même mélange que précédemment, seulement on ne prit que 8,01 de protoxyde de fer. La plante était un peu mieux que la précédente; elle avait 24 pouces de long, portait 5 fleurs, mais pas de fruits; à l'état sec son poids était de 0,49 gramme.

22. Même mélange que le n° 20, avec cette différence que 0,01 de potasse, dans le silicate, a été remplacé par 0,01 de soude.

La plante, qui possédait les mêmes défauts que celle du n° 20, était en outre plus faible qu'elle, et ne portait pas de fleurs. Desséchée elle possédait un poids de 0,16 gramme.

23. Même mélange que pour le n° 20, augmentée de 0,01 gramme de carbonate manganeux.

Plante vigoureuse, pas de taches sur les feuilles, mais les nœuds ne sortaient qu'à demi de leurs gaînes. La gaîne de la feuille la plus récente était tournée en spirale autour de son axe, ce qui paraît tenir à un excès de manganèse. Il se produisit aussi quelques tiges secondaires.

Desséchée, la plante pesait 1,09 gramme.

24.

Silice	0gr,115
Potasse	0 ,046
Carbonate de chaux	0 ,500
Phosphate »	0 ,100
Sulfate »	0 ,030
Carbonate de magnésie	0 ,050
Oxyde ferrique renfermant de l'oxyde ferreux	0 ,830
Carbonate manganeux	0 ,010
Nitrate d'ammoniaque	0 ,100

Les feuilles d'un vert foncé étaient sans tache; la gaîne n'était pas contournée; la tige la plus longue avait 26 pouces, les nœuds vigoureux étaient dans des conditions normales; 15 fleurs, mais pas de fruit. Le poids de la plante sèche était de 1,29 gramme.

25. Mélange du n° 20, moins le fer, plus :

0,01 de carbonate de manganèse.

Les feuilles vigoureuses n'avaient pas de taches, elles étaient

pâles; tige longue de 12 pouces, mérithalles enfoncés dans les gaînes; la gaîne la plus récente était contournée sur elle-même comme au 23.

2 fleurs rabougries, sans fruit.

Poids de la plante sèche 0,75 gramme.

26. Point de magnésie, mélange précédent augmenté de :

0,1 de sesquioxyde de fer contenant du protoxyde.

Tige et feuilles moins fortes qu'au n° 23 ; feuilles vert foncé, sans taches; plante de 9 pouces, sans fleurs, et pesant 0,36 gramme à l'état sec.

27. Point de potasse.

Mélange précédent dans lequel la potasse a été remplacée par la soude, et contenant :

0,02 de carbonate de magnésie.

Tige de 15 pouces sans fleurs et plus frêle qu'au n° 23. Mérithalles enveloppés ; feuilles vert foncé et sans taches; la feuille la plus récente était tournée en spirale.

La plante pesait 0,57 gramme.

28. Mélange précédent, avec cette différence que le carbonate manganeux ne fut ajouté qu'après le développement de la quatrième feuille et l'apparition des taches signalées dans le n° 20; ces taches cessèrent de paraître après l'affusion du manganèse. La tige avait 14 pouces, elle portait 3 fleurs mais point de fruit.

29. Mélange formé de :

Silice	0,10
Potasse	0,03
Soude	0,01
Carbonate de magnésie	0,04

Le reste comme au n° 27.

Les feuilles, le chaume et les nœuds étaient très-vigoureux. Les feuilles étaient vert foncé et la gaîne de la feuille la plus récente était sans torsion. La plante, longue de 29 pouces, portait 14 fleurs sans fruit. Desséchée elle pesait 1,46 gramme.

Ces expériences n'apprennent rien sur le rôle que le chlore peut avoir à jouer dans la végétation ; l'auteur expérimentera ce point ce printemps-ci ; il examinera également si les substances minérales

qu'on a reconnues indispensables au développement de l'avoine, le sont aussi pour la graine.

350. — Sur le mode de transport des phosphate et carbonate de chaux dans les organes des plantes, et sur l'influence qu'exercent ces sels calcaires dans l'acte de la germination et de la végétation; par M. Lassaigne (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXV, p. 346).

Ce sujet traité en même temps par M. Dumas et M. Lassaigne, ainsi que nous l'avons fait connaître (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 779), est repris aujourd'hui par M. Lassaigne, qui confirme ses premiers résultats et consacre les inductions qu'il en avait tirées par des expériences décisives faites sur les végétaux.

Les grains de froment ont été arrosés avec de l'eau, chargée simplement de son volume d'acide carbonique et comparativement avec la même eau tenant en solution le phosphate et le carbonate de chaux qu'elle avait extraits à des os désagrégés dans la terre. La présence des sels calcaires dans l'eau a favorisé l'accroissement des graines qui ont fourni une tige plus haute d'un tiers : la tige elle-même a donné par la dessiccation un poids plus élevé dans le rapport de $0^{gr},193$ à $0^{gr},53$.

351. — Sur le mode d'action du plâtre employé comme amendement en agriculture; par M. Caillat (*L'Institut*, n° 814, 1849, p. 249).

Dans la première partie de son travail l'auteur a eu pour objet de démontrer ; 1° que la méthode d'incinération, généralement employée jusqu'ici pour obtenir les matières inorganiques des plantes, fournit des résultats inexacts; 2° que toujours les sulfates contenus dans la plante traitée, sont en grande partie décomposés et qu'alors l'acide sulfurique ou le soufre s'échappent en forte proportion dans les produits gazeux de la combustion. — Dans une deuxième partie l'auteur cherchera à démontrer que le sulfate de chaux ou au moins l'acide sulfurique est en quantité plus considérable dans une récolte plâtrée que dans celle de même espèce provenant d'un même terrain qui n'a pas reçu de plâtre, et il tentera de prouver que le sulfate de chaux pénètre dans les plantes, opinion déjà émise par Davy; mais pour cette deuxième partie il attend encore quelques résultats d'expériences directes de plâtrages faits exprès et avec soin sur des terres de différentes contrées.

M. Caillat a eu la pensée de traiter les débris de plantes telle que luzernes, trèfles, sainfoins, par l'acide nitrique pur étendu d'eau, et il est parvenu à enlever la presque totalité des matières minérales qui s'y trouvent, tellement que sur 10 grammes de substance employée, la pulpe résidu lavée et desséchée, brûlant avec facilité, ne laisse que 18,20, ou 22 milligrammes de cendres. Ce faible résidu est formé de silice et d'un peu de fer peroxydé, deux substances insolubles dans l'acide employé.

Cette méthode de traitement des plantes par l'acide a toujours fourni à l'auteur une plus grande proportion de matières minérales que celles qu'il obtenait d'une même quantité des mêmes plantes par l'incinération, et il a pu constater surtout qu'il existait dans certains végétaux tels que les légumineuses fourrages, une plus grande quantité d'acide sulfurique qu'on n'en avait indiqué jusqu'à ce jour.

M. Caillat annonce avoir reconnu, par une expérience, que la perte d'acide sulfurique occasionnée par l'incinération vient de la décomposition d'une partie de sulfate de chaux. Ainsi : en mêlant intimement à de l'amidon de froment converti en empois un poids déterminé de sulfate de chaux pur et calciné et en incinérant la masse, il n'a plus trouvé dans les cendres recueillies la quantité d'acide sulfurique que contenait le sulfate employé.

Il a en outre constaté par une autre expérience directe que le sulfate de chaux converti en sulfure de calcium par l'influence de la matière organique à une haute température passe en partie à l'état de carbonate de chaux par l'action de l'oxygène de l'air. Ce gaz oxygène, brûlant à la fois le soufre du sulfure et une portion de charbon interposé, forme de l'acide sulfureux, qui se dégage, et de l'acide carbonique, dont une partie reste unie à la chaux en facilitant par là le déplacement du soufre.

352. — Faits pour servir à l'histoire des substances organiques azotées; par M. Keller (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXII, p. 24).

M. Keller a entrepris, avec le gluten, les expériences que M. Guckelberger a faites sur l'albumine, la fibrine, la caséine (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 395), et, comme on peut le prévoir, il a obtenu à peu près les mêmes résultats ; de plus, il a remarqué de petites quantités de bases organiques volatiles, ce qui n'étonnera pas, d'après les recherches que M. Stenhouse a fait connaître sur la pro-

duction de ces alcaloïdes aux dépens des matières protéiques (voy. plus haut).

Le seul fait particulier qu'il y ait à considérer dans le travail de M. Keller, c'est le procédé qu'il a suivi, d'après les conseils de M. Liebig, pour séparer les acides volatils du genre acétique.

Ce procédé consiste à saturer une partie du mélange acide par de la soude, à ajouter ensuite le restant du liquide acide, et à soumettre à la distillation. De cette manière les acides les plus puissants restent en combinaison; dans cette opération, on se guide d'après les équivalents fournis par les produits de la distillation. A l'aide de ce moyen, l'auteur a séparé les uns des autres les acides formique, acétique, métacétique, butyrique, valérique.

Il a observé que l'acide formique libre déplace l'acide acétique qui déplace, à son tour, l'acide métacétique; ce dernier est plus puissant que l'acide valérique qui chasse parfaitement l'acide butyrique.

La manière dont l'auteur a opéré pour obtenir tous ces produits d'oxydation est la suivante : on introduisit, petit à petit, 10 kilogrammes de gluten de froment dans 1 kilogramme d'acide sulfurique concentré, de manière que tout le gluten fût dissous. Introduite dans une cornue avec environ 1 kilogramme $\frac{1}{2}$ de peroxyde de manganèse, cette dissolution fut soumise à la distillation. Il se dégagea d'abord une abondance de gaz tous susceptibles de condensation, et formés, indépendamment des acides que nous venons de citer, d'un corps que M. Keller fera connaître plus tard; puis des aldéhydes acétique, métacétique, butyrique, benzoïque, qu'on a séparées les unes des autres, en se fondant sur la différence de leurs points d'ébullition.

353. — Sur l'albumine, la fibrine et la caséine; par M. Bopp (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 16).

Si dans du lait, étendu de son volume d'eau, on verse de l'acide chlorhydrique affaibli jusqu'à ce qu'il se forme distinctement un volumineux coagulum et un liquide jaunâtre et limpide, ce dernier possédera une réaction fortement acide, et le précipité différera complétement de celui que l'acide acétique détermine dans cette circonstance. On jette sur un linge on lave ensuite dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, et on répète cette opération deux ou trois fois. Si maintenant on lave avec de l'eau pure, le coagulum

ne tarde pas à se gonfler considérablement et à mesure que l'acide chlorhydrique est entraîné ; il arrive même un moment où la masse devient gélatineuse ; on la traite alors par une suffisante quantité d'eau à 40°, qui ne tarde pas à la dissoudre.

Cette dissolution renferme une proportion considérable d'acide ; les acides la précipitent ainsi que les alcalis, et ces derniers dissolvent le précipité produit, quand ils sont employés en excès. Ces dissolutions ont perdu la constitution muqueuse du lait ou de la dissolution du caséum dans les carbonates alcalins.

La liqueur qui provient du traitement dans lequel on a précipité le lait par l'acide chlorhydrique, cette liqueur fournit, en présence d'un excès de carbonate de soude, un précipité gélatineux qui, bien lavé et desséché, se réduit en une matière pulvérulente qui renferme beaucoup d'acide phosphorique, de la chaux et de la magnésie, ainsi qu'une substance qui dégage une odeur de corne brûlée quand on la fait chauffer sur une lame de platine. Ce corps n'est probablement que de la caséine unie à du phosphate de chaux et du phosphate de magnésie, et devenue par là insoluble dans les alcalis carbonatés.

Le coagulum produit par l'acide chlorhydrique a entraîné toute la matière grasse du lait ; lavé plusieurs fois avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, on obtient avec l'eau une dissolution de caséine un peu trouble, et possédant les propriétés qui suivent :

Avec l'acide chlorhydrique, il se produit un volumineux coagulum, qui diffère de celui que l'acide acétique produit dans une dissolution de caséine, en ce qu'il gonfle dans l'alcool et se dissout, tandis que le précipité par l'acide acétique y devient plus compacte. L'éther forme avec cette dissolution alcoolique un précipité floconneux, qui devient plus compacte quand on le traite par de nouvel éther. Ce précipité est soluble dans l'eau.

La dissolution aqueuse de caséine dont nous venons de parler forme avec les carbonates alcalins un précipité insoluble dans l'alcool, et se transformant en masse cornée par la dessiccation. Ce précipité ne renferme que des traces de chlore; il est soluble dans un excès de carbonate alcalin.

D'après M. Bopp, M. Schlossberger a commis une erreur en annonçant qu'il a réussi à décomposer la caséine en deux substances différentes, en précipitant la dissolution chlorhydrique de

caséine par un peu de carbonate d'ammoniaque d'abord, puis filtrant et précipitant par l'acide chlorhydrique.

Suivant M. Bopp, la différence tiendrait à ce que la caséine forme deux combinaisons avec l'acide chlorhydrique ; l'une insoluble à laquelle l'eau enlève une portion de son acide, et la transforme dans la combinaison soluble. La caséine, séparée de la liqueur chlorhydrique par un carbonate alcalin, se lave parfaitement avec l'eau et passe rapidement à la fermentation putride.

Au contraire, le précipité chlorhydrique se conserve assez longtemps. Les deux matières, considérées comme différentes par M. Schlossberger, se transforment facilement l'une dans l'autre, suivant qu'on précipite par un acide leur dissolution alcaline, ou par un alcali leur dissolution chlorhydrique. Dans le premier cas, c'est du chlorhydrate de caséine; dans le second cas, c'est de la caséine pure.

Action de la potasse concentrée sur la caséine, la fibrine et l'albumine.

Après s'être assuré que la potasse agit de la même manière sur ces trois substances, M. Bopp décrit le procédé qu'il croit le meilleur pour préparer la leucine et la tyrosine. On introduit dans la potasse fondante son poids de substance albuminoïde desséchée et réduite en poudre fine, avec la précaution de remplacer par petites portions l'eau qui se dégage pendant la réaction. La masse se boursoufle considérablement en laissant dégager de l'ammoniaque mêlée d'hydrogène et d'une substance odorante particulière dont il sera question plus bas. L'opération ne doit pas durer plus d'une demi-heure ; il faut l'entreprendre dans un vase en fonte qui doit pouvoir contenir vingt à trente fois le volume de la potasse employée. On arrête l'opération quand de brune la masse est devenue jaune; alors on ajoute de l'eau, on neutralise par l'acide acétique; après avoir filtré on fait évaporer à pellicule, on laisse reposer pendant 24 heures, et on traite par l'alcool concentré, qui laisse un résidu formé de groupes concentriques d'aiguilles et de lamelles. Ce résidu est de la leucine avec un peu de tyrosine.

La dissolution alcoolique est ensuite additionnée d'acide sulfurique faible, tant qu'il se dépose du sulfate de potasse. Après avoir éliminé l'alcool par l'évaporation , et l'acide sulfurique par

l'acétate de plomb, on traite par l'hydrogène sulfuré pour précipiter le plomb, et on obtient une nouvelle cristallisation de leucine.

La tyrosine se sépare facilement, car elle est peu soluble dans l'eau froide, mais plus soluble dans l'eau chaude. Un excès d'acide acétique n'en augmente guère la solubilité, mais les liqueurs qui contiennent des sels et des substances étrangères, la laissent déposer plus lentement. On débarrasse la tyrosine de la leucine adhérente en faisant cristalliser dans l'eau et en lavant avec de l'eau froide.

Et comme elle est toujours accompagnée d'une matière brune, on fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique, on traite par le charbon animal, on ajoute de l'acétate de potasse et on filtre rapidement; la tyrosine se dépose alors en aiguilles enchevêtrées. A l'aide d'une nouvelle cristallisation, on lui donne enfin cet aspect brillant qui caractérise sa pureté.

L'acide acétique qui devient libre pendant la précipitation de la tyrosine retient un peu de cette substance en dissolution, mais d'un autre côté, il retient aussi une petite quantité de substance minérale qui adhère toujours énergiquement à la tyrosine qui a été séparée dans les dissolutions neutres.

La leucine est très-soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, assez soluble dans l'eau aiguisée d'acide acétique, et très-soluble dans l'eau qui contient de l'acide sulfurique. L'acétate de potasse favorise singulièrement l'action dissolvante de l'eau et de l'alcool; c'est pour cela qu'on cherche à éloigner la potasse, en versant de l'acide sulfurique dans la dissolution alcoolique qui contient de la leucine.

Quand cet alcaloïde est en majeure partie séparé, il reste une matière sirupeuse renfermant toujours un peu de potasse; cette matière développe, à chaud, l'odeur de la corne brûlée; sa proportion est d'autant moindre qu'on a prolongé davantage le traitement par la potasse fondante; dans tous les cas elle retient toujours un peu de leucine.

On débarrasse la leucine de la tyrosine adhérente, en la faisant dissoudre dans de l'eau chaude en quantité suffisante pour qu'il ne se sépare plus que quelques cristaux de leucine; ces derniers renferment alors la majeure partie de la tyrosine et le peu de tyrosine qui reste dans les eaux mères se précipite complétement quand on ajoute de l'acétate basique de plomb, ou de l'oxyde de plomb hy-

draté, quoique l'acétate ne précipite pas une dissolution de leucine et de tyrosine pures. On élimine le plomb par l'hydrogène sulfuré et on obtient, par évaporation, un liquide jaunâtre qui ne tarde pas à se prendre en bouillie de cristaux de leucine qu'on lave avec de l'alcool et qu'on purifie par une seconde cristallisation et par un traitement au moyen du charbon animal.

La caséine, qui a servi dans ces recherches, a été préparée d'après le procédé indiqué plus haut. La fibrine a été retirée du sang de bœuf. L'albumine a été, soit fournie par le blanc d'œuf, soit extraite du sérum du sang.

Quand on introduit la substance pulvérisée dans de la potasse fondante et qu'on interrompt la réaction dès que la première effervescence est passée, on obtient déjà toute la leucine que la matière peut fournir ; mais alors la tyrosine n'est pas encore formée ; pour l'obtenir il faut un traitement plus prolongé et qui doit aller jusqu'à ce qu'on aperçoive le changement de couleur dont il a été question plus haut.

Action des acides sulfurique et chlorhydrique.

On sait qu'en faisant chauffer de l'albumine, de la fibrine et de la caséine avec de l'acide chlorhydrique, ces substances se décomposent en donnant d'abord lieu à une coloration violette ; si la réaction dure suffisamment, on obtient toute la leucine et la tyrosine que ces subtances sont susceptibles de produire ; c'est ce que M. Bopp vient de constater. L'opération est plus aisée avec l'acide sulfurique. On fit bouillir pendant un jour 1 partie de substance sèche avec 12 parties d'eau et 3 ou 4 parties d'acide sulfurique anglais, en remplaçant de temps à autre l'eau qui s'est évaporée. En concentrant ensuite, on obtint une masse poisseuse dans laquelle il se forma de petits cristaux qu'on ne put pas séparer de la masse. On traita par l'eau, puis par un lait de chaux, on chassa l'ammoniaque au moyen de la chaleur et on filtra à travers une toile. La chaux fut précipitée par l'acide sulfurique, celui-ci par l'acétate de plomb et le plomb en excès par l'hydrogène sulfuré, et, par l'évaporation, on obtint une masse sirupeuse qui laissa bientôt déposer de la leucine et de la tyrosine qu'on sépara des eaux mères sirupeuses au moyen de l'alcool à 86 pour 100 qui dissout ces dernières.

Comme l'albumine et autres substances albuminoïdes contien-

nent de la chaux, il se forme toujours un peu de sulfate de chaux qui, en se déposant, occasionne de violentes secousses pendant la coction. Pour parer à cet inconvénient, M. Bopp propose de faire dissoudre d'abord la substance sèche dans 4 ou 5 fois son volume d'acide chlorhydrique concentré, puis de faire évaporer au bain-marie avec 3 ou 4 parties d'acide sulfurique.

Dépouillé de leucine et de tyrosine, le liquide sirupeux jouit d'une saveur douceâtre, mais il ne possède aucun des caractères des sucres; au bout de deux mois ce liquide a laissé déposer des cristaux formés de leucine et d'une matière qui a de l'analogie avec la leucine et la tyrosine. Les caractères de ces trois substances sont comparés dans le tableau suivant :

Leucine.	Tyrosine.	Corps cristallin.
1. Se sublime en flocons cotonneux sans laisser de résidu.	1. Ne se sublime pas, mais se décompose.	1. Se sublime en flocons cotonneux et ne laisse pas de résidu.
2. Très-soluble dans l'eau.	2. Peu soluble dans l'eau.	2. Peu soluble dans l'eau.
3. Peu soluble dans l'alcool absolu.	3. Insoluble dans l'alcool absolu.	3. Très-soluble dans l'alcool absolu.
4. Très-soluble dans l'acide chlorhydrique et la potasse.	4. Très-soluble dans l'acide chlorhydrique et la potasse.	4. Insoluble dans l'acide chlorhydrique et la potasse.
5. Elle cristallise en lamelles nacrées disposées en groupes concentriques.	5. Aiguilles nacrées, groupées concentriquement et prenant un volume considérable quand on les fait cristalliser dans l'eau.	5. Aiguilles peu brillantes, mais prenant un volume considérable quand on les fait cristalliser dans l'eau.

Produits de la putréfaction de l'albumine, de la fibrine et de la caséine.

En exposant l'une de ces matières avec 40 ou 50 fois son volume d'eau, à l'air et à une température de vingt et quelques degrés, il se forme bientôt un trouble considérable, et au bout de 4 ou 6 semaines les propriétés propres à ces matières ont complétement disparu. La fibrine se dissout même au bout de peu de jours et le liquide acquiert alors la propriété de se coaguler par l'ébullition.

Le produit de la putréfaction est troublé par une substance qui passe

même à travers les filtres. On le rend alcalin par un lait de chaux, ce qui détermine un dégagement d'ammoniaque. On filtre et on fait distiller. Il se développe ainsi une odeur pénétrante qu'on remarque également quand on fait fondre l'albumine, etc., avec la potasse. Après plusieurs rectifications, on ajoute un excès d'acide phosphorique au produit et on distille. Le serpentin se tapisse de lamelles cristallines et il passe un liquide qui cède à l'éther toute son odeur et une substance cristalline qui possède cette odeur à un haut degré. Ces lamelles se colorent en rose au contact de l'acide chlorhydrique passant au brun et formant des gouttes huileuses. Si ensuite on ajoute de la potasse, l'odeur précédente est remplacée par celle de l'aniline.

Le résidu calcaire de la première distillation contient de la leucine, de la tyrosine et des acides volatils, tels que butyrique et valérique. On chasse ces derniers par l'acide sulfurique, puis on ajoute de l'acétate de plomb. Il se forme une masse emplastique contenant du sulfate de plomb et un acide qui offre certains caractères de l'acide benzoïque.

Les eaux mères, débarrassées du plomb par l'hydrogène sulfuré sont ensuite traitées en vue d'obtenir de la leucine qui ne tarde pas en effet à cristalliser. Le résidu sirupeux contient la tyrosine et une substance visqueuse qui dissout les oxydes métalliques, mais qui diffère complétement de la matière obtenue au moyen de l'albumine et de l'acide sulfurique et qui se comporte, sur ce point, comme cette dernière. Quand on fait bouillir ce résidu sirupeux avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il se soit coloré en brun, qu'on traite ensuite par l'acétate de plomb et par l'hydrogène sulfuré, etc., on obtient les cristaux de tyrosine qu'on purifie d'après la méthode indiquée plus haut.

Dans les recherches qui viennent d'être rapportées, l'azote se dégage sous cinq formes, qui sont, l'ammoniaque, la leucine, la tyrosine, le corps analogue à ces deux dernières et enfin la substance volatile à odeur si caractéristique.

Dans la putréfaction et dans l'action de la potasse le soufre se produit à l'état d'hydrogène sulfuré. Dans l'action des acides il reste donc la masse amorphe dont il a été question. Mais on ne pourra déterminer les rapports du soufre avec les autres groupements atomiques des substances albuminoïdes que quand on aura pu reconnaître le noyau dans lequel ce soufre se trouve engagé.

M. Bopp ajoute quelques mots au sujet de l'attitude de la leucine sous l'influence des ferments. Cette substance se décompose facilement en présence de la fibrine en putréfaction; les produits en sont de l'acide valérique et de l'ammoniaque, ce qui n'étonne pas quand on sait que la leucine est à l'acide valérique ce que le sucre de gélatine est à l'acide acétique; on sait d'ailleurs que la leucine fournit les mêmes produits sous l'influence de l'acide acétique.

354. — Sur la composition chimique des membranes artérielles; par M. Schutze (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 277).

Les membranes artérielles qui ont été examinées ont été empruntées à l'homme, au bœuf, au veau, au mouton et au porc. Les artères d'un certain diamètre de ces animaux sont formées de trois espèces de fibres, ce sont : 1° des fibres élastiques analogues aux ligaments jaunes de la colonne vertébrale ; 2° des fibres contractiles, particulières, et enfin, 3° des fibres cellulaires. Les premières constituent presque entièrement la membrane interne des artères les plus grosses (*aorta et arteria pulmonalis*); à froid, elles résistent à l'action des alcalis, des acides minéraux et organiques, et ne se dissolvent dans ces réactifs qu'à chaud et au bout de quelque temps.

D'après M. Henle, les fibres contractiles à noyaux qui ne se trouvent que dans la membrane intermédiaire, se dissolvent dans l'acide acétique, à l'exclusion des noyaux ; les alcalis et les acides minéraux agissent comme l'acide acétique; cependant les noyaux se dissolvent au bout de quelque temps.

Enfin les fibres cellulaires qui dominent dans la partie extérieure des membranes et qui sont toujours mêlées de fibres élastiques, se contractent en présence des acides ou des alcalis et ne se dissolvent que quand on a fait chauffer.

Ce sont ces tissus élémentaires que l'auteur s'est proposé d'examiner.

Les fibres concentriques fraîches des artères contiennent en 100 parties :

	Carotide.	Aorte thoracique.
Eau............	69,31 à 72,86	67,80 à 73,34
Substances solides.	30,69 à 27,14	32,20 à 26,66

100 parties de substances solides des fibres de la carotide renferment :

		I.	II.	III.
Substances insolubles dans l'eau...............	60,66	61,73	60,51	63,20
Sels » »	1,07			
Caséine...............	20,98	38,27	39,49	36,80
Albumine.............	7,40			
Matière extractive.......	7,43			
Sels solubles dans l'eau...	2,46			

100 parties de substances solides, provenant des fibres concentriques de l'aorte thoracique contiennent :

	I.	II.
Matières insolubles dans l'eau....	76,87	82,59
» solubles »	23,13	17,41
» parmi lesquelles, caséine.	»	7,24

L'auteur a cherché la caséine dans une foule de membranes et de tissus, il n'en a trouvé en proportions notables que dans le tissu cité et dans les membranes veineuses dont la structure est à peu près celle des artères. Ces expériences ont été faites avec des artères et des veines de bœuf; l'auteur s'est assuré que celles de l'homme, du veau, du mouton, se comportaient comme les précédentes.

M. Schultze attribue l'existence de la caséine dans les vaisseaux sanguins à de la globuline, si analogue à la caséine, qui se serait infiltrée dans les parois des vaisseaux et s'y serait convertie en caséum.

Les fibres contractiles d'une carotide de bœuf, épuisées préalablement par de l'eau froide et chaude, furent ensuite traitées pendant un quart d'heure par l'acide acétique bouillant; une autre partie de ces fibres fut mise à digérer à 50° dans une lessive faible de potasse.

La dissolution acétique précipitait le prussiate jaune; ce qui impliquait la présence d'une substance protéique; la potasse, d'ailleurs, en avait enlevé une substance précipitable par l'acide acétique et identique avec celle qu'on obtient avec le blanc d'œuf.

Le reste consistait en fibres microscopiques, très élastiques. L'aorte et les gros vaisseaux ont fourni beaucoup moins de cette

matière protéique que les artères d'un petit diamètre dans lesquelles les fibres contractiles sont en dominance.

L'auteur ajoute quelques mots sur la gélatine du tissu élastique; selon lui, pour obtenir la gélatine pure contenue dans les fibres élastiques, il faut d'abord éliminer, au moyen de la potasse, par exemple, toutes les fibres protéiques et cellulaires.

Les précipités que M. Muller a obtenus en versant de l'acide acétique, ou de l'acétate de plomb, de l'alun ou du sulfate d'alumine dans des dissolutions de gélatine extraites des tissus élastiques, ces précipités M. Schultze n'a pu les reproduire qu'avec de la gélatine souillée par des substances protéiques. Le précipité formé par l'acide acétique se dissolvait dans un excès de cet agent et se précipitait de nouveau sous l'influence du prussiate jaune.

Les réactions les plus constantes offertes par la gélatine pure des fibres élastiques consistent en ce que cette gélatine est précipitable par les acides tannique, picrique, chromique, par la teinture d'iode et le bichlorure de mercure, tandis que les réactifs qui précipitent la chondrine sont sans action.

355. — Sur l'acide xanthoprotéique; par M. Van der Pant (*Archiv der Pharmacie,* t. CIX, p. 323).

Les nombreuses recherches que M. Van der Pant a faites sur l'acide xanthoprotéique préparé avec le blanc d'œuf, les cheveux, la protéine, la corne, la fibrine, les sabots de cheval, le caséum, la laine, etc., ont conduit M. Mulder aux généralités qui suivent :

1° Sous l'influence de l'acide nitrique, les corps appelés protéiques fournissent tous le même produit;

2° L'acide xanthoprotéique est de l'acide nitreux uni avec de la protéine; quand cette dernière renferme de l'acide S^2O^2, cet acide passe dans la nouvelle combinaison. L'acide xanthoprotéique a pour formule

$$2(C^{36}H^{26}Az^4O^{12})+AzO^3.$$

3° L'acide xanthoprotéique est un hydrate qui perd de l'eau quand il se trouve en présence des bases.

4° Il ne perd pas son acide nitreux quand il se trouve sous l'influence du chlore.

Quant à la protéine M. Mulder la représente définitivement par la formule

$$C^{36}Az^4H^{25}O^{10}+2HO.$$

356. — Recherches sur la corne de bœuf; par M. HINTERBERGER (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 70).

M. Hinterberger fait d'abord connaître les résultats que lui a fournis l'analyse de la corne de bœuf, puis il étudie l'action que les acides et les alcalis exercent sur cette substance. La composition en centième qu'il a trouvée s'accorde avec celle qui a été établie antérieurement par d'autres chimistes.

Quant aux produits qui résultent de l'action des acides et des alcalis, ce sont les mêmes que ceux qu'on obtient dans les mêmes circonstances avec l'albumine, la fibrine et la caséine; c'est de la leucine et de la tyrosine.

L'auteur fait bouillir pendant 36 heures, $\frac{1}{2}$ partie de râpures de corne avec un mélange formé de 2 parties d'acide sulfurique et 6 parties d'eau, et il remplace de temps à autre l'eau qui s'est évaporée. Il sursature ensuite avec un lait de chaux, puis il fait bouillir le précipité pendant 24 heures dans un vase en fer, après quoi il filtre sur une toile, et il exprime fortement. Après avoir réuni les liqueurs, il les fait bouillir dans un vase en fonte, puis il ajoute de l'acide sulfurique faible jusqu'à réaction acide et il filtre; l'acide sulfurique ayant été fixé à de l'oxyde de plomb au moyen d'un peu d'acétate, on fait bouillir, on élimine le plomb au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, et on évapore à pellicule. Au bout de 12 heures il s'est déposé des cristaux qui, vérification faite, se trouvèrent exclusivement composés de tyrosine.

Les eaux mères sont exemptes de leucine; c'est que cette substance est entraînée dans le précipité plombique; en effet, si on remplace le plomb par la chaux, se bornant à précipiter l'excès de chaux par l'acide sulfurique, on obtient, outre la tyrosine, une notable proportion de leucine.

La proportion de tyrosine et de leucine augmente avec la durée du traitement de la corne par l'acide sulfurique. Mais contrairement à ce qui se passe pour l'albumine, la fibrine et la caséine, la corne produit plus de tyrosine que de leucine.

L'auteur n'a pu obtenir cette substance mal définie, dont parle M. Bopp (voy. *p.* 555), et qui offre des caractères qui sont à la fois ceux de la leucine et ceux de la tyrosine.

Quand on fait fondre la corne avec de la potasse caustique, on obtient également ces deux substances; ici la tyrosine se produit

aussi en proportions bien plus notables que la leucine. Si on neutralise par l'acide sulfurique le produit de la fusion et qu'on distille, il se dégage un liquide acide à odeur d'excréments qui rougit à l'air.

Les acides contenus dans ce liquide sont les acides acétique, butyrique et valérianique ; ils sont accompagnés d'un produit non acide, que l'auteur fera connaître prochainement.

357. — Sur la composition de la corne; par M. TILANUS (*Archiv der Pharmacie*, t. CVII, p. 329).

Pour savoir si le tissu qui constitue la corne est réellement identique avec celui des ongles, de l'épiderme, des poils et de la baleine, M. Tilanus a fait quelques expériences, d'après lesquelles la corne est de la bioxyprotéine et diffère de la substance des poils et de la baleine.

Voici la composition qu'il assigne à ces 3 substances :

	Corne.	Poils.	Baleine.
Carbone	51,2	50,12	51,91
Hydrogène	6,5	6,3	6,56
Azote	16,0	17,52	15,88
Soufre	3,2	4,99	3,87
Oxygène	22,1	21,03	21,78

358.—Sur les éléments inorganiques de la chair musculaire; par M. KELLER (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 91).

M. Keller se pose, dans ces recherches, une série de questions, mais il n'en résout aucune ; cependant il arrive à quelques résultats que nous allons transcrire. Il a vu successivement :

1° Que l'eau bouillante enlève à la chair musculaire environ les quatre cinquièmes du poids des sels qu'elle renferme.

2° Qu'une partie des phosphates terreux et même l'oxyde de fer, sont dissous par le bouillon à la faveur des phosphates alcalins.

3° Que la viande, même très-épuisée, est encore riche en phosphate alcalin, lors même que les phosphates terreux dominent.

4° Que les phosphates de la viande renferment toujours 1 équivalent d'acide phosphorique sur 2 équivalents de base fixe. La cendre de l'extrait aqueux de viande contient un peu de sel tribasique; par contre le résidu de viande fournit, par l'incinération, une certaine proportion de métaphosphate, de sorte qu'en incinérant la viande on n'obtient que des pyrophosphates.

Voici comment l'auteur a traité les matières animales qu'il a analysées. Ces matières, débarrassées des poils, de la graisse, etc., ont été lavées à l'eau distillée puis réduites en bouillie et soumises à une coction dans l'eau bouillante. Le liquide filtré fut soumis à l'évaporation et le résidu calciné fut épuisé par l'eau. La portion insoluble fut brûlée dans une capsule plate.

Quant à la chair qui a été épuisée par l'eau bouillante, on la réduisit en poudre et on carbonisa. Le charbon fut digéré avec de l'acide nitrique pendant plusieurs heures ; le résidu de charbon brûlé dans le moufle fournit une cendre colorée en brun par l'oxyde de fer.

Après avoir fait évaporer la dissolution nitrique, on calcina le résidu en l'arrosant fréquemment avec du nitrate d'ammoniaque.

Chacun de ces quatre traitements fournit une certaine quantité de sels dont la somme représente les substances minérales contenues dans la chair musculaire. A l'aide de ce procédé, on a trouvé, dans le tissu pulmonaire, une forte proportion de chlorures métalliques alors qu'on n'a pu en obtenir que des traces quand on se servait des anciens procédés.

L'opération la plus difficile consistait dans la transformation des différents phosphates en phosphates à 3 équivalents de base. La méthode qui a réussi à l'auteur est la suivante :

On fait chauffer, dans un creuset d'argent, des cristaux de baryte hydratée jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille ; on pulvérise la masse refroidie et on la conserve en vase bien clos.

D'un autre côté, on mélange une quantité pesée de phosphates, avec trois ou quatre fois son volume d'hydrate de baryte fondu et l'on chauffe progressivement dans un creuset de platine.

Quand les phosphates terreux sont abondants, la masse refuse, parfois, de fondre, alors elle est simplement frittée, mais dans tous les cas, la transformation est complète.

La séparation des différents principes est dès lors facile ; elle peut s'opérer par les méthodes ordinaires.

5 kilogrammes de chair musculaire ont donné 42gr,92 d'extrait de viande dont 100 parties renferment :

Acide phosphorique................	26,27
Potasse...........................	38,87
Chlore............................	8,63
Potassium.........................	9,40

Acide sulfurique	3,59
Potasse	4,23
Phosphate de chaux	3,06
» de magnésie	5,76
» de fer	0,57

Les cendres fournies par le résidu des 5 kilogrammes de viande pesaient 7gr,64, composées en centièmes, de :

Acide phosphorique	17,23
Phosphate de potasse	48,06
» de chaux	9,43
» de magnésie	16,83
» de fer	8,02

359. — Sur les acides volatils du liquide musculaire; par M. Scherer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 196).

D'après les expériences faites par M. Scherer, expériences auxquelles il donne, en ce moment, la précision convenable, le liquide musculaire de l'homme et des mammifères, tel qu'on l'obtient quand on prépare la créatine, etc., ce liquide musculaire renferme de l'acide butyrique, de l'acide acétique et probablement de l'acide formique.

360. — De la présence de l'acide hippurique dans le sang de bœuf; par MM. Verdeil et Dolfus (*Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. XXIX, p. 789).

C'est dans le sérum du sang que l'acide hippurique existe. Les auteurs se bornent à constater le fait. Plus tard ils feront connaître leur méthode de recherches ainsi que l'ensemble de leur travail.

361. — Recherches sur les cendres du sang de différents animaux; par M. Verdeil (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 89.)

M. Verdeil a étudié la composition des cendres du sang sous le point de vue de leur rapport avec la nourriture de l'animal; ses recherches ont donc porté sur du sang d'herbivores (bœufs et moutons), d'omnivores (homme et porc), et sur du sang de veau dont la nourriture se composait de lait.

Dans ce premier travail, il s'est spécialement proposé de déterminer les rapports qui existent entre l'acide phosphorique et l'acide

carbonique du sang normal; il étendra, plus tard, ses recherches sur le sang pathologique.

Pour obtenir du sang de carnivores, l'auteur a soumis un gros chien pendant 18 jours à une nourriture exclusivement animale; au bout de ce temps, on lui fit une saignée et on le nourrit pendant 18 jours avec du pain et des pommes de terre. On lui fit ensuite une nouvelle saignée pour examiner également le sang qui s'était produit sous l'influence de ce régime.

Les incinérations furent faites ainsi qu'il suit : Après avoir fait évaporer et durcir le sang dans une capsule de porcelaine placée sur le bain de sable, on fit chauffer la masse sur une lampe de Berzélius, sans qu'il se dégageât des vapeurs empyreumatiques. On obtint ainsi une masse très-poreuse que l'on pulvérisa et que l'on brûla dans un creuset de platine placé dans un moufle. On chauffa au rouge sombre pendant 12 heures, il se produisit ainsi une cendre rougeâtre , très-légère.

Voici de quelle manière M. Verdeil a analysé les cendres en question. On fait chauffer un poids déterminé de cendres avec du nitrate d'ammoniaque dans une capsule en porcelaine, après avoir humecté la matière de peur d'une explosion. Quand l'eau s'est volatilisée, on ajoute, de temps à autre, des cristaux de nitrate d'ammoniaque.

La raison pour laquelle l'auteur emploie le nitrate d'ammoniaque, est d'abord de brûler les restes de charbon qui peuvent se trouver dans la cendre; ensuite, c'est dans le but d'arriver à une séparation plus nette entre les sels solubles et les sels insolubles, car on sait qu'en présence du carbonate de chaux, le carbonate de potasse devient insoluble dans l'eau. Par l'intervention du nitrate d'ammoniaque, les carbonates deviennent nitrates, et par l'action de l'eau, on obtient en dissolution les phosphates alcalins, les nitrates, les chlorures, les sulfates, tandis que les phosphates de chaux, de protoxyde et de sesquioxyde de fer restent intacts.

La masse calcinée est traitée par l'eau, et le tout est placé pendant quelques heures dans un bain de sable. Le liquide, parfaitement neutre, est d'abord traité par le nitrate d'argent; il en résulte un précipité formé de chlorure et de phosphate d'argent que l'on fait digérer pendant quelque temps à une douce température; on filtre ensuite le précipité, on le lave et on l'attaque par de l'acide nitrique faible qui dissout le phosphate d'argent. Au moyen du

chlorure de potassium, on élimine l'argent de ce dernier; le chlorure ainsi obtenu peut servir à doser indirectement l'acide phosphorique qui était uni à l'argent; ou bien on dose cet acide directement en le précipitant par l'ammoniaque et une dissolution de sulfate de magnésie.

Le liquide que l'on avait dépouillé de son chlore et de son acide phosphorique renferme, entre autres, les alcalis et l'argent en excès; au moyen du chlorure de baryum, on le débarrasse de ce dernier, ainsi que de l'acide sulfurique; le liquide filtré est ensuite dépouillé de l'excès de baryte et de la chaux à l'aide du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque. Si maintenant on filtre, qu'on évapore et qu'on calcine, il reste un mélange d'alcalis et de magnésie que l'on sépare par l'eau; le liquide filtré ne renferme plus que les alcalis que l'on convertit en chlorures.

M. Verdeil n'a dosé que la potasse ; la soude a été déterminée par différence.

Quant à la partie insoluble des cendres, on la calcine, avec le filtre ; on la fait dissoudre dans l'acide chlorique et on en dose l'acide phosphorique, le fer et la chaux par la méthode ordinaire, au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque.

Reste encore à doser le chlore, la chaux, l'acide sulfurique et l'acide carbonique.

Pour cela, on prend une nouvelle portion de cendres que l'on fait digérer dans l'eau chaude; puis on laisse refroidir, on l'aiguise avec de l'acide nitrique et on précipite le chore à l'état de chlorure d'argent. L'acide sulfurique et la chaux sont ensuite déterminés d'après la méthode usitée.

La partie insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique ne consiste ordinairement qu'en charbon pur ; cependant quand on a employé une température trop élevée, ce charbon renferme parfois de petites quantités de substances minérales que l'acide chlorhydrique ne peut enlever.

Une autre portion de cendres est destinée au dosage de l'acide carbonique; M. Verdeil a fait cette expérience à l'aide du procédé peu précis de M. H. Rose.

C'est à l'aide de ce procédé que M. Verdeil a obtenu les résultats consignés dans le tableau ci-après.

Les nombres ont été calculés sur 100 parties, après avoir déduit le charbon.

	I. CHIEN.	II. CHIEN.	III. BOEUF.		IV. MOUTON.		V. PORC.		VI. HOMME.		VII. VEAU.	
			a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Chlore............	30,25	30,94	35,88	32,60	34,66	30,72	25,07	30,05	37,50	37,76	30,46	36,13
Sodium...........	19,60	20,04	23,24	21,11	22,45	19,90	16,24	19,46	24,49	21,87	19,73	23,40
Soude............	5,78	2,02	13,00	14,40	13,33	13,40	7,62	5,33	2,03	6,27	10,39	10,41
Potasse...........	15,16	19,16	5,60	8,76	5,29	7,93	22,21	18,54	12,70	11,24	11,74	9,81
Magnésie..........	0,67	4,38	0,47	0,59	0,30	0,82	1,21	0,97	0,99	1,26	1,15	1,19
Acide sulfurique....	1,71	1,08	1,25	1,16	1,65	1,91	1,74	1,34	1,70	1,64	1,34	1,21
» phosphorique	12,74	9,34	3,40	3,02	3,83	3,41	10,61	11,48	7,48	9,74	4,91	3,76
» »	1,22	2,35	1,66	1,62	1,38	1,58	1,68	1,27	1,87	1,36	3,45	2,97
Chaux............	0,10	0,70	0,85	0,70	1,00	1,10	1,20	1,90	1,68	1,85	1,85	1,60
Oxyde de fer.......	12,75	8,65	9,00	8,80	8,70	9,17	9,10	9,52	8,06	8,68	8,11	7,80
Acide carbonique...	0,53	0.37	6,57	6,49	7,09	6,35	0,69	0,36	1,43	0,95	3,77	3,57

N° I. Provient d'un chien qui a été nourri pendant 18 jours avec de la viande.
N° II. Même chien nourri pendant 20 jours avec du pain et des pommes de terre.
N° VI, *a*. Sang d'un homme de 45 ans; le sang *b* provient d'une fille sanguine de 22 ans.

On voit par ce tableau la grande différence qu'il y a entre les principes fixes du sang des différents animaux, ou, pour être plus exact, du sang des animaux qui se nourrissent différemment. On voit que les phosphates sont abondants dans le sang des animaux qui mangent de la viande, du pain ou des grains, tandis qu'il y a peu de phosphate au contraire dans celui des herbivores.

Les résultats analytiques obtenus avec le sang des chiens apprennent que les sels du sang varient rapidement avec le régime de l'animal. Mais, dans tous les cas, il y a peu de chaux, quoique l'eau et les aliments en contiennent.

362. — Sur un sang blanc; par MM. CHATIN et SANDRAS (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 305).

On possède déjà plusieurs observations dans lesquelles on a été frappé de l'aspect lactescent du sang, à peine rougi par quelques globules sanguins. MM. Chatin et Sandras se sont attachés surtout à reconnaître les causes de cet état particulier du sang : il résulte évidemment de leur examen que la proportion exagérée des substances grasses joue le rôle principal.

Le sang qu'ils ont recueilli avait une teinte sensiblement blanchâtre, au sortir de la veine ; il s'est fait par le repos un caillot de nature non inflammatoire ; le sérum ressemblait à une émulsion rendue un peu fauve par quelques globules sanguins en suspension.

Le microscope fit découvrir dans le sérum une grande quantité de globules gras très-semblables à ceux du lait et mélangés de quelques globules plus gras qu'on voyait se former dans le champ même du microscope, aux dépens des globules plus petits.

Par le repos, le sérum devint plus transparent, en même temps qu'une couche plus blanche, plus opaque, et comme crémeuse, se rassemblait à la surface.

L'agitation avec l'éther a fait disparaître de suite l'apparence laiteuse.

Enfin le dosage de la matière grasse par l'éther a donné la proportion suivante qui est énorme :

Sérum.	93,95
Matières grasses.	6,05

La matière grasse assez complexe pouvait se représenter ainsi :

Séroline	0,07
Cholestérine	1,23
Oléine	66,50
Margarine	32,20

363. — Nature du sang dégorgé par les sangsues (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 314).

En faisant dégorger les sangsues par la compression, le sang qu'elles rendent est exempt de fibrine.

Il est probable que la fibrine reste dans la sangsue, qui serait sans doute obligée de la digérer avant de servir à une application nouvelle.

364. — Sur le dosage de la matière grasse d'un muscle transformé en graisse; par M. Liebig fils (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 343).

Le muscle a été extrait de la partie supérieure de la cuisse d'un homme mort à l'hospice des aliénés de Hofheim. Tous les muscles du cadavre paraissaient transformés en graisse, à l'exception toutefois de ceux qui constituent les organes de la digestion.

Pour extraire la graisse, on fit bouillir le muscle, haché menu, avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Comme la graisse ne se figeait pas par le refroidissement, on eut recours à un artifice particulier, qui consistait à faire fondre cette graisse avec une quantité connue de cire.

La cire fut d'abord mise en fusion dans une capsule de porcelaine, puis on laissa refroidir et on pesa le tout. Le poids était de 62gr,756.

Puis on la fit fondre de nouveau, et on la versa dans la graisse fondue. La capsule vidée ne pesait plus que 41gr,848.

Après qu'on eut fait fondre dans l'eau le mélange de graisse et de cire, on l'introduisit de nouveau dans la capsule déjà employée; on l'y fit fondre, et on détermina le poids.

Cette fois, le poids était de 67gr,338, auxquels il faut ajouter 0gr,041 provenant de la substance qui avait adhéré à la capsule dans laquelle on avait extrait la graisse.

Le poids total était donc de 67gr,379. Si l'on en retranche le

poids de la capsule et de la cire, il reste pour la graisse $4^{gr},623$. Cette quantité a été fournie par $9^{gr},406$ de muscles, qui renfermaient par conséquent 49 pour 100 de graisse.

365. — Présence de la vivianite dans un os; par M. Haidinger (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 183).

Nos lecteurs se rappellent de l'observation faite par M. Schlosberger (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 481) de la formation de la vivianite dans l'estomac d'une autruche.

M. Haidinger décrit un cas analogue qu'il a eu occasion d'observer dans le creux des os d'un squelette trouvé dans une ruine à Tarnowitz. L'intérieur de ces os était tapissé de petits cristaux rhomboïdaux, en tout semblables à ceux de la vivianite.

366. — Présence de la guanine dans certaines sécrétions des animaux invertébrés; par MM. Gorup Besanez et F. R. Will (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 117).

On sait depuis longtemps, par J. Davy, que les excréments des araignées contiennent de l'oxyde xanthique; MM. Gorup Besanez et Will ont confirmé ce fait dans des expériences qu'ils ont entreprises sur l'araignée diadème (*Epeira diadema*). Ils pensent que les excréments de cet insecte sont exclusivement formés de *guanine* (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 358), et que la substance étrangère qu'ils peuvent contenir ne sont que des débris d'aliments.

Les auteurs croient avoir retrouvé la guanine dans l'*organe vert* de l'écrevisse et dans l'organe dit *de Bojanus* de la coquille des étangs (*Anadonta cycnea*).

Pour recueillir les excréments, les auteurs ont enfermé les araignées dans une cage entourée d'une gaze; les araignées furent nourries avec des mouches. Le fond de la cage supportait une plaque de verre qu'on pouvait facilement enlever.

Les excréments d'araignée sont blancs ou blanc jaunâtre, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, mais très-solubles dans les acides sulfurique ou chlorhydrique; si on étend d'eau la dissolution chlorhydrique, il ne tarde pas à se déposer des cristaux incolores qui possèdent toutes les propriétés du chlorhydrate de guanine.

Quand on délaye ces excréments dans l'eau et qu'on traite par l'acide nitrique concentré, ils se dissolvent complétement, et la dissolution ne tarde pas à laisser déposer des lamelles hexagonales insolubles, à froid, dans un excès d'acide nitrique.

Cette combinaison ressemble assez au nitrate de guanine à excès d'acide, que M. Unger a décrit (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 400.)

367. — Présence de l'allantoïne dans l'urine de veau; par M. WOEHLER (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 229).

Le liquide amniotique de la vache, qui n'est autre chose que l'urine du fœtus, renferme, comme on sait, de l'allantoïne. M. Woehler vient de s'assurer que cette substance se rencontre également dans l'urine du veau.

Pour se procurer l'allantoïne, on prend de l'urine de veau, que l'on fait évaporer à une basse température jusqu'à consistance sirupeuse, et on abandonne le produit à lui-même pendant plusieurs jours; l'allantoïne ne tarde pas à cristalliser en mélange avec du phosphate de magnésie et une matière gélatineuse riche en urate de magnésie. On ajoute de l'eau à l'urine, et on la sépare des cristaux ainsi que du dépôt gélatineux. Après quelques lavages à l'eau, on fait bouillir ces cristaux dans un peu d'eau, qui dissout l'allantoïne, puis on fait digérer avec un peu de charbon animal, et on filtre bouillant; l'allantoïne se dépose par le refroidissement. Pour éviter qu'elle ne soit souillée de phosphate de magnésie, il suffit d'ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique à la liqueur.

D'après les analyses de M. Staedeler, M. Woehler attribue à l'allantoïne du veau la formule

$$C^8Az^4H^6O^6.$$

Cette allantoïne diffère de celle du liquide amniotique, en ce que ses cristaux offrent toujours un aspect différent de ces derniers, quoique la forme primitive soit la même; M. Woehler attribue ce fait à une cause déjà signalée par M. J. Nicklès (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 207), c'est-à-dire à l'intervention d'une petite quantité de substance étrangère; aussi, quand on met cette allantoïne en combinaison avec de l'oxyde d'argent, et qu'ensuite on la sépare de nouveau, cette matière étrangère, que M. Woehler n'a pu saisir par

la voie analytique, est détruite et les cristaux affectent dès lors la forme propre à l'allantoïne amniotique.

L'urine des veaux âgés de trois à quatre semaines est très-acide, tandis que celle des veaux sevrés est neutre. La première reste acide, même après l'évaporation ; l'urée et l'acide urique qu'elle renferme s'y trouvent, à ce qu'il paraît, dans la même proportion que dans l'urine de l'homme. Quand on verse de l'acide nitrique dans l'urine de veau concentrée, elle se prend en bouillie de nitrate d'urée. Au bout de quelque temps, il se sépare une petite quantité d'une poudre bleue, qui paraît constituer, selon l'auteur, la substance que l'on rencontre parfois dans l'urine bleue de l'homme.

L'urine de veau, acide, renferme beaucoup de phosphate de magnésie et de chlorure de potassium ; elle paraît pauvre en sels de soude. L'auteur n'a pu rencontrer de l'acide hippurique, si abondant dans l'urine de veau, et qui, par contre, ne renferme pas d'allantoïne.

368. — Analyse d'un liquide amniotique; par M. Scherer (*Archiv der Pharmacie*, t. CVIII, p. 198).

Les liquides examinés provenaient :

a. D'un fœtus de 8 mois.
b. D'un enfant venu à terme.

M. Scherer y a trouvé :

	a.	*b.*
Albumine et mucus	7,67	0,82
Substance extractive	7,24	0,60
Sels (en majeure partie alcalins)	9,25	7,06
Eau	975,84	991,47

L'auteur pense avoir constaté la présence de la créatine ; il lui a été impossible d'établir celle de l'urée.

369. — Présence du sucre dans la sueur des cholériques; par M. Poirson (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 422).

Le fait annoncé par M. Doyère n'a pas été rigoureusement démontré : mais il paraît établi que la sueur cholérique renferme une substance qui réduit l'oxyde de cuivre dissous dans une liqueur tartro-potassique.

Il ne faut pas oublier que l'acide urique et ses composés peuvent agir de même.

370. — Analyse des liquides contenus dans des intestins de cholériques; par MM. KUHLMANN et CORRENWINDER (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XIV, p. 471).

Ces liquides provenaient l'un, des intestins grêles, l'autre du gros intestin. Ils présentaient tous les deux une légère réaction acide au papier de tournesol; leur odeur était fade, peu caractérisée. La couleur du premier était d'un blanc sale; celle du second avait une teinte rougeâtre.

Ils renfermaient tous les deux une forte proportion d'albumine; le liquide de l'intestin grêle en contenait jusqu'à 1 $\frac{1}{2}$ pour 100.

Dans une autre expérience faite sur un liquide provenant d'un autre cholérique et recueilli également dans l'intestin grêle, les auteurs ont trouvé 2^{gr},10 pour 1 décilitre de liquide.

17 grammes de liquide filtré avaient donné 20 centigrammes de substance saline.

371. — Sur la nature du liquide sécrété par la membrane muqueuse des intestins dans le choléra; par M. MIALHE. — **Même sujet;** par M. MASSELOT (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XIV, p. 666 et 674).

D'après M. Mialhe, les déjections soit stomacales, soit alvines, dans le choléra, ne contiennent ni albumine ni fibrine; ce fait est également admis par M. Andral (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 464). Cependant ces liquides renferment ce que M. Mialhe appelle de l'*albuminose*, c'est-à-dire le produit final de la digestion des aliments albumineux; substance qui ne se coagule point sous l'influence de la chaleur et de l'acide nitrique.

M. Masselot a, à la clinique de l'hôpital du Val-de-Grâce, obtenu d'autres résultats que M. Mialhe; les liquides de cholériques qu'il a examinés ont, généralement, coagulé par l'acide nitrique.

372. — Sur l'urine des cholériques; par M. Michel LÉVY (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XIV, p. 671).

M. Michel Lévy a opéré sur l'urine de plus de cinquante sujets atteints par le choléra; dans la plupart des cas l'acide nitrique a fourni un fort précipité d'albumine.

L'auteur ajoute que l'albumine persiste plusieurs jours dans les urines et qu'elle suit une progression décroissante. Cette diminution progressive lui paraît en rapport avec le décroissement des symptômes.

Dans les réactions aiguës et franches, les urines perdent rapidement le caractère albumineux pour devenir foncées, sédimenteuses; elles contiennent fréquemment un excès d'acide urique et de l'urate d'ammoniaque.

373. — Analyse des cendres des excréments humains; par M. Porter (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 109).

Les excréments solides et ceux liquides furent recueillis séparément pendant 4 jours; on les fit sécher et on incinéra le résidu dans un moufle à une température assez modérée :

Les cendres de l'urine qui a été rendue dans 4 jours pesaient	57,50	grammes
Les cendres de fèces	11,47	»

Elles étaient composées ainsi qu'il suit :

	Fèces.	Urine.
Potasse	6,10	13,64
Soude	5,07	1,33
Chaux	26,46	1,15
Magnésie	10,54	1,34
Sesquioxyde de fer	2,50	traces
Acide phosphorique	36,03	11,21
» sulfurique	3,13	4,06
» carbonique	5,07	»
Chlorure de sodium	4,33	67,26

L'auteur n'ayant pas examiné les aliments dont on a fait usage pendant les 4 jours d'expérience, ces analyses n'ont pas la valeur qu'elles pourraient avoir; cependant, pour pouvoir établir, au moins, une comparaison approximative, M. Porter considère les analyses que d'autres ont faites avec certaines des substances qui avaient concouru à l'alimentation de la personne soumise à l'expérience.

Cette comparaison ne le conduit pas à des conclusions bien frap-

pantes ; quelles qu'elles puissent être d'ailleurs, elles ne devront être admises qu'avec réserve.

L'auteur rapproche encore les nombres que M. Keller a obtenus avec les cendres du liquide musculaire (voy. p. 568), de ceux obtenus par M. Verdeil, avec la cendre du sang, il en résulte que le liquide musculaire, le sang et l'urine contiennent les mêmes substances minérales et dans des proportions relatives sensiblement les mêmes ; dans le tableau suivant, nous reproduisons d'après l'auteur, les résultats de ces chimistes ; toutefois on y retranche le chlorure de sodium, l'acide carbonique et le sesquioxyde de fer.

	Cendres		
	de l'urine.	du sang.	du liquide musculaire.
Potasse.	41,66	33,68	56,29
Soude.	4,06	18,79	»
Chaux.	3,51	5,55	1,50
Magnésie.	4,12	3,78	2,31
Acide phosphorique.	34,25	33,28	35,88
» sulfurique.	12,40	4,92	4,02

374. — Analyse des concrétions trouvées dans les vaisseaux urinaires du rein de bœuf ; par M. Chevreul (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XVI, p. 196).

Cette analyse ne renferme que des indications quantitatives qui sont résumées par M. Chevreul ainsi qu'il suit :

Matière inorganique.	Sous-carbonate de chaux. » » de magnésie. Phosphate de chaux. » ammoniaco-magnésien. Silice. Trace de sels, de potasse et de soude.
Matière organique.	Matière organique azotée. Huile phosphorée du sang. Matière provenant de la modification d'un principe immédiat existant dans la bile, la chair musculaire de l'animal.

375. — Analyse de quelques calculs veineux; par M. Sthamer (*Archiv der Pharmacie,* t. CIX, p. 161).

Après avoir déterminé l'eau et les cendres, on épuisa les calculs par l'eau, puis on enleva la graisse saponifiable et la cholestérine par l'alcool bouillant, et on sépara ces matières par la saponification. Le résidu de ces traitements fut ensuite épuisé à chaud par l'ammoniaque et la portion insoluble qui resta fut séchée.

C'est cette matière que l'auteur appelle cholépyrrhine et c'est la partie enlevée par l'ammoniaque qu'il nomme biliverdine.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	I.	II.	III.
Eau	2,55	1,69	5,38
Cendres	1,29	2,48	0,63
Perte et substance soluble dans l'eau	8,61	4,21	7,85
Cholestérine	75,92	83,60	66,89
Graisse saponifiable	8,85	2,59	6,38
Résidu soluble dans l'ammoniaque	0,67	0,28	1,61
Résidu insoluble	2,11	5,15	11,26

N° 1. Calcul de la grosseur d'une noisette ; il était poli, verdâtre à l'extérieur, formé, à l'intérieur, de couches diversement colorées; il possédait un noyau rouge brun. Cassure mate. Densité, 1,046.

Les cendres renferment du phosphate, du carbonate de chaux, de la soude et des traces de fer.

N° 2. De la grosseur d'une noisette, était jaune à l'intérieur et à l'extérieur, avec un noyau de couleur un peu plus foncée. Sa cassure est brillante, son noyau rayonne. Densité, 1,096.

Les cendres étaient riches en carbonate de chaux.

N° 3. Possédait le volume d'un œuf de pigeon ; il était poli et presque noir. Vert foncé à l'intérieur et muni d'un noyau brun, poreux, très-friable. Densité, 1,056.

On a trouvé dans les cendres une certaine quantité de cuivre, plus, des sels de chaux et de soude.

376. — Analyse de concrétions articulaires; par M. Herapath (*Archiv der Pharmacie,* t. CVIII, p. 198).

Les concrétions examinées ont été extraites des articulations des doigts d'un homme de soixante ans. Elles étaient de la grosseur d'un doigt, hémisphériques, très-friables.

100 parties de cette matière renfermaient :

Matière grasse	1,230
Urate de potasse et de soude	43,973
» de chaux	14,769
Phosphate de chaux	34,141
Eau	5,994
Phosphate de soude	
» de fer	
Chlorure de sodium, matière extractive	
Albumine, perte	

377. — Sur un calcul intestinal; par Ed. Moride (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 623).

M. Berzélius a appelé l'attention sur certains amas globuleux de poils, appelés égagropiles qui ont été trouvés dans les intestins d'enfants et d'animaux ruminants.

Un cas analogue vient d'être observé sur un marin d'une forte constitution, atteint de coliques atroces, suivies de dyssenterie chaque fois qu'il passait la ligne et séjournait dans les pays chauds. Cette maladie ne disparaissait qu'après qu'il avait rendu, avec douleur, par l'intestin, des centaines de petites aiguilles flexibles et réunies en pelotes.

Ces aiguilles ressemblaient à des crins coupés; très-pointues d'un bout à la manière des arêtes de poisson, elles étaient, de l'autre, tantôt trifurquées, tantôt quadrifurquées. Chaque aiguille, translucide, d'un jaune serin, était canaliculée, traversée en son milieu par un tube capillaire et présentait plusieurs angles. Leur longueur moyenne était de 14 à 16 millimètres, leur grosseur dépassait celle d'un gros crin. Elles se charbonnaient à la flamme et laissaient un squelette salin, blanc, insoluble dans l'eau; elles étaient elles-mêmes insolubles.

L'acide nitrique bouillant dissolvait une partie des cristaux sans altérer leur forme, et abandonnait comme résidu une matière animale élastique, très-fortement colorée en jaune.

La potasse caustique en solution dissolvait la matière animale des aiguilles et laissait intact leur squelette minéral.

M. Moride indique que sur 13 centigrammes de substance il a trouvé les proportions suivantes :

Matière animale.	5
Phosphate de chaux	6
Carbonate de chaux provenant d'un oxalate.	1
Sels alcalins solubles, magnésie et perte. . . .	1

378. — Analyse d'un calcul trouvé dans la vessie d'un bœuf par M. Girardin (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 312).

Ces calculs d'inégale grosseur étaient au nombre de sept. Le plus gros n'avait pas le volume d'une aveline; ces calculs avaient des formes variées ; leurs arêtes paraissent avoir été usées par le frottement. A l'extérieur, ils étaient noirs ou d'un gris rougeâtre. Intérieurement, ils offraient deux couches distinctes, une superficielle, peu épaisse, blanchâtre, l'autre de couleur rougeâtre. Ils étaient assez friables. Leurs densités étaient : 1,0013, 1,0021, 1,0048, 1,0063, 1,0070, 1,0074 et 1,0086. Voici le résultat de leur analyse :

Eau.	14,2
Carbonate de chaux.	51,0
Carbonate de magnésie	9,8
Phosphate de chaux.	12,0
Matière organique azotée.	13,0
Chlorure de sodium.	traces
Matière colorante rose.	traces

379. — Analyse d'un calcul veineux ; par M. Schlossberger (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 255).

Ce calcul a été extrait de la veine vésicale droite d'un homme de 22 ans. Il était oblong et offrait une petite excavation. Les différentes couches qui le composaient paraissaient soudées entre elles par une substance albuminoïde qui devenait, en effet, violette, par l'acide chlorhydrique concentré.

100 parties de cette concrétion étaient formées de :

Phosphate de chaux	50,1
» de magnésie	13,7
Carbonate de chaux	8,3
Matière organique	20,4
Eau	6,1

380. — Observations sur la bile de différents animaux; par M. Strecker (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 149).

M. Strecker qui a pris à tâche de nier le mérite des travaux de M. Mulder consacre la première partie de son mémoire à la critique d'un récent travail que ce dernier a publié dans les *Scheikundige Onderzœkingen*, t. V, p. 1. Dans ce travail, M. Mulder décrit un acide particulier qu'il a extrait de la bile et qu'il appelle *acide cholonique*. Il prépare cet acide de la manière suivante : on précipite la bile par l'acétate de plomb et on décompose le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré ; la masse restante est épuisée par l'eau bouillante qui lui enlève une certaine quantité d'acide cholique ; le résidu est ensuite traité par l'alcool auquel il cède une matière organique que l'on précipite au moyen d'un peu d'eau ; le précipité se compose d'une masse amorphe et de cristaux ; on sépare ces derniers par des lévigations, on les réunit sur un filtre et on les purifie en les faisant dissoudre dans l'alcool et les précipitant de nouveau par l'eau ; ces cristaux constituent l'*acide cholonique*. Un traitement par l'eau de baryte les débarrasse de l'acide paracholique qu'ils renferment, car le cholonate de baryte est insoluble dans l'eau et se prête facilement aux lavages ; en le décomposant ensuite par l'acide chlorhydrique, on obtient de l'acide cholonique que l'on fait dissoudre dans l'alcool qui l'abandonne ensuite en aiguilles très-brillantes, insolubles dans l'eau et dans l'éther.

M. Mulder représente cet acide par :

$$C^{54}AzH^{42}O^{11}.$$

Cependant l'acide cholonique ne serait pas un produit nouveau suivant M. Strecker, ce chimiste l'aurait déjà décrit à l'occasion de ses recherches sur l'acide cholique, et l'acide cholonique ne serait qu'un produit de décomposition de l'acide cholique dont il ne diffère que par 2 équivalents d'eau ; le mérite de M. Mulder est d'avoir

obtenu cet acide à l'état de cristaux. M. Strecker pense que l'acide cholonique peut encore se former quand on fait bouillir, pendant longtemps, de l'acide cholique avec de l'eau; la formule qu'il lui attribue rend parfaitement compte de sa formation aux dépens de l'acide cholique.

$$\underbrace{C^{52}AzH^{41}O^{10}}_{\text{Acide cholonique.}} = \underbrace{C^{52}AzH^{43}O^{12}}_{\text{Acide cholique.}} - 2HO$$

D'après M. Mulder, l'acide cholonique forme, avec la soude, un sel cristallin qu'il représente par la formule

$$C^{54}AzH^{41}O^{10}NaO.$$

M. Strecker est encore en désaccord avec M. Mulder sur la formule de l'acide cholique que ce dernier représente par

$$C^{54}AzH^{44}O^{13}.$$

Pour résoudre la question une fois pour toutes, M. Strecker examina quelques cholates. Le *cholate d'ammoniaque* ne se prête pas aisément à l'analyse; il est cristallisable; mais il perd de son ammoniaque dès que l'on vient à le placer dans le vide pour le sécher.

Le *cholate de soude* a fourni les nombres que M. Strecker a déjà obtenus (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 443); le sel avait été, pendant longtemps, exposé à une température de 100°. Les nombres obtenus par M. Mulder sont à peu près identiques à ceux de M. Strecker.

Dans la seconde partie de son mémoire, M. Strecker expose les recherches qu'il a faites sur la bile de différents animaux.

Bile de poisson. Les différents échantillons de bile ont été fournis, soit par des poissons de mer, soit par des poissons d'eau douce. C'était le *pleuronectes maximus* L., le *rhombus maximus* Cuv., le *gadus morrhua*, le brochet (*esox lucius*), la perche (*perca fluviatilis*). Les propriétés des différentes biles étaient les mêmes.

Au sortir de la vésicule, on les fit évaporer au bain-marie, puis on les traita par l'alcool absolu; la dissolution était brune; à l'aide d'un peu d'éther, on en précipita la matière colorante et une petite quantité des autres substances; après avoir enlevé ces matières, on acheva la précipitation au moyen d'une grande quantité d'éther.

Après avoir concentré le liquide éthéré, on ajouta de nouveau un peu d'éther, ce qui produisit encore un léger précipité. La dissolution éthérée ne retint plus alors que de la cholestérine et que peu de matière grasse, huileuse.

Cette liqueur possédait une forte odeur de poisson; il en était de même du précipité. Exposé à l'air, ce dernier donna lieu à une cristallisation en wawelites. Aspergé d'éther, il se transforma, au bout de 24 heures, en une bouillie d'aiguilles qui n'était autre chose que de l'acide choléique.

Les biles qui ont été examinées se sont, en général, comportées comme des choléates contenant un peu d'acide cholique.

Les résultats analytiques obtenus avec toutes ces biles séchées à 120°-130° sont consignés dans le tableau ci-après :

	Gadus morrhua.	Pleuronectes maximus.	Esox lucius.	Perca fluviatilis.
Carbone	56,1	56,2	59,4	»
Hydrogène	8,1	8,0	8,3	»
Azote	»	»	»	»
Oxygène	»	»	»	»
Soufre	5,66	5,91	5,77	5,99
Cendres	12,6	14,6	11,8	11,4
Sulfates	14,5	17,1	13,9	14,1

L'élément dominant des deux premières biles est le choléate de potasse; celui des deux dernières est le choléate de soude.

Bile de chien. C'est encore en majeure partie du choléate de soude. Les caractères de cette bile ne diffèrent pas beaucoup de ceux des précédentes et de ceux que M. Schlieper attribue à la bile du *boa anaconda.* (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 726.)

La *bile de mouton* est plus fortement colorée que les précédentes, mais sa composition ne paraît pas différer de celle de ces dernières, sauf toutefois la matière colorante qui paraît identique avec celle du bœuf.

Bile de porc. Cette bile a déjà été l'objet d'une étude attentive de la part de l'auteur et de M. Gundelach (*Annuaire de Chimie*, 1848, p. 445), d'après laquelle elle consiste, en majeure partie, dans le sel alcalin d'un acide azoté, mais exempt de soufre, l'acide *hyocholique* $C^{54}AzH^{43}O^{10}$ qui diffère considérablement des acides de la bile de

bœuf ; mais il possède des analogies avec l'acide cholonique dont il ne diffère que par C^2H^2.

Depuis ce temps, M. Strecker est parvenu à dédoubler l'acide hyocholique en glycocolle et en acides non azotés, en opérant comme pour l'acide cholique. (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 544.)

Voici quelques nouveaux faits sur l'acide hyocholique. Pour obtenir cet acide pur et exempt d'acide hyocholéique et de matière colorante, il faut précipiter par du sulfate de soude le sel de soude tenu en dissolution aqueuse. Le sel de soude ainsi séparé est ensuite dissous dans l'alcool et traité par le charbon, puis précipité par l'éther. A l'aide de l'acide chlorhydrique, on sépare l'acide contenu dans ce précipité et qui constitue de l'acide hyocholique pur. M. Strecker a fait une nouvelle analyse de cet acide et il a confirmé les résultats précédemment obtenus.

Produit de décomposition de l'acide hyocholéique.

Quand on fait bouillir, pendant quelque temps, de l'acide hyocholique avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'acide organique fond et par le refroidissement il se transforme dans une masse résineuse qui ne paraît pas avoir éprouvé de modification. A force de faire bouillir cette masse avec de l'acide chlorhydrique, fréquemment renouvelé, elle devient de moins en moins fluide et au bout de quelques jours elle durcit au point de se laisser pulvériser.

Suivant la durée du traitement, cette masse présente des caractères variables comme sa composition ; très-soluble d'abord dans l'alcool et dans l'ammoniaque, elle finit par ne plus être attaquable par ces deux agents. Le produit final de la réaction correspond à la dyslysine de la bile de bœuf ; on l'a obtenu pur en précipitant sa dissolution éthérée par de l'alcool. Cette matière se dissout dans une lessive alcoolique de potasse et quand on l'a fait fondre avec de la potasse elle devient soluble dans l'eau sans avoir abandonné de l'ammoniaque.

L'analyse que M. Strecker a faite de cette substance établit qu'elle est à la dyslysine de la bile de bœuf ce que l'acide hyocholique est à l'acide cholonique, c'est-à-dire, elle en diffère par C^2H^2; en effet les résultats analytiques s'accordent avec la formule

$$C^{50}H^{38}O^6.$$

Cependant, la transformation de l'acide hyocholique en dyslysine et glycocolle ne se fait pas immédiatement, il se produit d'abord des corps intermédiaires non azotés. Le glycocolle qui résulte de cette décomposition reste dissous à l'état de chlorhydrate et se sépare en cristaux bruns quand on fait évaporer la dissolution.

L'acide hyocholique résiste assez énergiquement à une dissolution de potasse bouillante; cependant au bout de 24 heures de traitement pendant lequel on remplace, de temps à autre, l'eau évaporée, il s'est formé une matière résineuse, qui se sépare au contact de l'acide chlorhydrique et qui se dissout dans l'éther pour le quitter en cristaux arrondis; ces cristaux constituent l'acide *hyocholalique*, acide nouveau qui possède les propriétés suivantes: Il est très-soluble dans l'alcool, un peu moins dans l'éther et presque insoluble dans l'eau. La dissolution alcoolique l'abandonne en masse amorphe; quand on ajoute de l'eau, on peut parfois l'obtenir en hexagones microscopiques.

Les hyocholalates alcalins précipitent presque toutes les dissolutions métalliques.

L'acide hyocholalique possède la formule

$$C^{50}H^{40}O^{8}$$

et il divise de l'acide hyocholique par l'équation

$$\underbrace{C^{54}AzH^{43}O^{10}}_{\text{Acide hyocholique.}} + 2HO = \underbrace{C^{50}H^{40}O^{8}}_{\text{Acide hyocholalique.}} + \underbrace{C^{4}AzH^{5}O^{4}}_{\text{Sucre de gélatine.}}$$

L'acide hyocholalique se dissout dans les lessives faibles de potasse, de soude et d'ammoniaque; on précipite le sel de potasse en ajoutant une dissolution concentrée de potasse caustique.

L'*hyocholalate de baryte* $C^{50}H^{39}O^{7}BaO$ a été obtenu en versant du chlorure de baryum dans une dissolution d'acide hyocholalique dans l'ammoniaque. On lava le précipité floconneux avec de l'eau, on le fit dissoudre dans l'alcool, et on fit évaporer. Le sel est incristallisable et très-soluble dans l'eau, à laquelle, il communique, peu toutefois, une saveur très-amère.

On voit d'après tout ce qui précède que la bile des différents animaux renferme, en général, les mêmes principes et que la différence réside principalement dans les proportions de la substance sulfurée et

de celle exempte de soufre. La différence de nourriture n'influe pas sensiblement sur la composition de la bile d'un seul et même animal. De plus, la différence qu'on remarque dans les proportions relatives des deux éléments dominants de la bile de différentes classes d'animaux; cette différence on ne peut pas l'attribuer à la différence de régime. En effet, la constitution de la bile du mouton est bien plus rapprochée de celle de la bile du serpent et des poissons, que la bile du bœuf.

M. Strecker ne s'est pas occupé spécialement des autres substances qui peuvent se rencontrer dans la bile ; cependant il dit quelques mots d'une substance remarquable qui se trouve, en petite quantité dans la bile de porc et qu'on extrait de la manière suivante :

Quand on précipite de la bile de porc fraîche par de l'acide chlorhydrique, il ne reste en dissolution qu'une très-petite quantité de substance organique et il se sépare une masse d'abord molle puis pulvérulente qu'on lave à l'eau et qu'on fait bouillir pendant quelque temps dans de l'acide hydrochlorique concentré ; par là cette masse durcit et prend une couleur vert foncé ; on la réduit en poudre et on la fait bouillir dans l'eau. On réunit les eaux et l'acide chlorhydrique dans lesquels on a fait bouillir cette substance, on les évapore ; le produit de l'évaporation est du chlorhydrate de glycocolle fortement coloré. On le fait dissoudre dans l'eau puis bouillir avec de l'hydrate de plomb, tant qu'il se dégage encore de l'ammoniaque et on élimine ensuite le plomb par l'hydrogène sulfuré ; on obtient ainsi une liqueur incolore à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique et qu'ensuite on fait évaporer ; le produit traité par l'alcool absolu lui cède une base organique très-puissante, tandis qu'il reste du sulfate de glycocolle et un peu de sulfate de soude. Cette base donne avec le bichlorure de platine un précipité, très-soluble dans l'eau et cristallisable en aiguilles. Les sels de cette base sont tous solubles dans l'eau et en grande partie dans l'alcool.

En traitant le sel double platinique par l'hydrogène sulfuré on met la base en liberté ; l'auteur y ajouta un peu d'acide sulfurique, et fit évaporer, puis dissoudre dans l'alcool absolu et il précipita au moyen de l'eau de baryte.

Cette base est cristallisable, elle est susceptible de s'unir avec l'acide carbonique, elle renferme du soufre qui n'agit pas sur l'oxyde de plomb.

381. — Sur la bile d'oie; par M. Marsson (*Archiv der Pharmacie*, t. CVIII, p. 138).

MM. Gmelin et Tiedemann ont trouvé dans le temps, dans la bile d'oie : du mucilage, de la ptyaline, de la graisse, du sucre et de la résine biliaire, et ils firent la remarque que l'acétate de plomb ne précipite pas la bile.

M. Marsson a repris l'étude de la bile d'oie, et il lui a appliqué la méthode analytique moderne.

La bile d'oie est formée de

Substances fixes............	20,13 à 19,40
Eau......................	79,87 à 80,60

elle est donc bien plus concentrée que celle du bœuf. L'évaporation a été faite au bain-marie, et la dessiccation fut achevée à 100°. L'auteur s'est assuré que la bile, ainsi desséchée, ne perdait pas sensiblement de son poids quand on la chauffait à 130°.

100 parties de bile pure renferment :

Graisse et cholestérine..........	0,36	
Mucus......................	2,56	
Bile pure et matière colorante....	17,06	
Eau........................	80,02	
De plus, elle renferme..........	2,08	de substances minérales.

La bile pure fut obtenue de la manière suivante : au sortir de la vésicule, on ajouta à la bile suffisamment d'alcool pour en précipiter tout le mucus; puis on fit évaporer à siccité et on dessécha à 110°, le produit, pulvérisé, fut secoué vivement avec de l'alcool absolu récemment rectifié; il resta une substance onctueuse, brune, qui est la matière colorante; quant au liquide alcoolique, on l'évapore jusqu'à pellicule, puis on le traite par l'éther pour le débarrasser de la matière grasse.

La bile, ainsi purifiée, retient toujours un peu de matière colorante que l'auteur a cherché à éloigner par le charbon animal. Quand, dans une dissolution alcoolique de bile, on verse de l'éther, il se précipite une masse qui devient cristalline au bout de quelque temps. Elle se compose alors de lamelles microscopiques, rhomboïdales; elles sont très-déliquescentes à l'air, et leur formation est

subordonnée à un certain degré d'hydratation de l'alcool. On réussit le mieux quand on fait dissoudre la bile sèche dans de l'alcool à 90 pour 100, et qu'on précipite ensuite par l'éther.

L'analyse de cette bile a donné :

Carbone................		57,19
Hydrogène..............		8,39
Azote..................		3,48
Soufre.................	6,45, 6,23	6,34
Oxygène................		13,82
Sodium.................		4,78

La bile d'oie appartient donc aux biles les plus riches en soufre. Il n'est donc pas probable qu'elle soit formée de choléate de soude; d'ailleurs les autres réactions de cette bile paraissent différer complétement de celles du choléate de soude; M. Marsson propose donc pour l'acide le nom de *chénocholique* (χήν, χηνός, oie).

Cette bile pure possède une forte réaction acide, mais elle donne, avec le sucre et l'acide sulfurique, la réaction caractéristique observée par M. Pettenkofer.

382. — Nouvelles observations sur la décomposition spontanée de la bile de bœuf; par M. Buchner jeune (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 147).

Ces observations font suite à celles publiées par M. Gorup Besanez (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 712), et dans lesquelles on a établi qu'en abandonnant la bile de bœuf à elle-même, le mucus, en s'altérant, se transforme dans une espèce de ferment qui agit sur les autres principes de la bile de la même manière que les acides concentrés. Il résulte de cette putréfaction : de la taurine, de l'ammoniaque et une substance résinoïde, l'acide choloïdique; si la putréfaction a duré un peu plus, ce dernier est remplacé par l'acide cholique, qui est cristallisable.

Mais M. Buchner annonce aujourd'hui que la putréfaction de la bile ne se borne pas à ces produits-là; dans une seconde phase, la taurine, formée dans la première, se décompose à son tour.

En effet, on trouve alors des prismes effleuris de sulfate de soude dans le vase, alors que, avant la mise en fermentaion, la bile ne contenait pas trace d'acide sulfurique.

La proportion de sulfate de soude augmente à mesure que la taurine diminue, et il arrive un moment où la bile ne contient plus de taurine du tout.

Mais avant de passer à l'état d'acide sulfurique, le soufre paraît se transformer en acide hyposulfureux ; en effet, en versant un acide dans les eaux mères du sulfate de soude, M. Buchner a observé un dégagement considérable d'acide sulfureux en même temps qu'il s'est déposé du soufre.

Cette réaction rappelle celle que M. Redtenbacher a observée en traitant la taurine par la potasse ; il a vu (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 551) que, dans ces circonstances, la taurine se transforme en acide sulfureux, ammoniaque et en aldéhyde, qui ne tarde pas à passer à l'état d'acide acétique.

M. Gorup Besanez a également constaté la présence de l'acide acétique dans une dissolution de bile purifiée qu'on avait abandonnée à l'air pendant plusieurs mois.

Non-seulement M. Buchner a constamment retrouvé cet acide dans la bile putréfiée, mais il y a également reconnu la présence de quelques homologues de l'acide acétique, et notamment de l'acide valérique.

383. — Études de chimie organique, faites en vue des applications physiologiques et médicales ; par M. E. MILLON (*Mémoires de la Société des Sciences, de l'Agriculture et des Arts, de Lille,* 1849).

L'analyse élémentaire des matières molles et liquides qui composent les aliments et les produits de sécrétion animale présente deux obstacles qui éloignent la célérité autant que la précision des résultats. Jusqu'ici ces matières sont préalablement desséchées ; la lenteur d'une dessiccation bien complète est le premier obstacle, mais c'est le moindre. L'autre obstacle, extrêmement grave, consiste en ce que l'évaporation, même au bain-marie, peut produire une perte de matières dont on n'a tenu jusqu'ici aucun compte. Il y a telle urine dont l'évaporation, ménagée avec le plus grand soin, dissipe la moitié de l'azote combiné ; d'autres fois on ne perd que le quart ou le cinquième de cet élément ou des principes dans lesquels il se trouve contenu. L'urine de l'homme, acide, normale, évaporée au bain-marie, au poids de cinq à six grammes, laisse s'échapper encore une partie sensible de son azote. Il est probable que la matière des excréments et la plupart des substances animales ou végétales sont dans le même cas.

Je me suis décidé à tenter l'analyse directe des matières organiques ou liquides, sans évaporation ni dessiccation préalables.

L'analyse organique a été admirablement perfectionnée dans ces dernières années : mais ce haut degré de perfection ne s'obtient qu'en raison des conditions précises et circonscrites dans lesquelles on opère. Mélanger à l'oxyde de cuivre cinq, dix, quinze et même vingt grammes de liquide au lieu de quelques décigrammes de matière sèche, déterminer la dimension et la substance du tube qui convient à ce mélange, condenser une quantité d'eau proportionnelle à cette énorme quantité de liquide introduit, c'est changer toute l'économie de l'analyse organique.

Aussi ai-je dû soumettre à de nombreux essais et quelquefois à des changements notables :

La construction des grilles,
La nature des tubes à combustion,
La préparation de l'oxyde de cuivre,
Le mélange de l'oxyde avec les substances,
Les tubes destinés à condenser les produits de combustion,
Enfin l'agencement des pièces de chaque appareil.

Comme résultat définitif, j'ai obtenu pour toutes les matières végétales et animales, quel que fût leur degré de consistance ou de dilution, une détermination de carbone, d'hydrogène et d'azote plus rapide, plus facile et infiniment plus sûre.

La connaissance de la composition élémentaire du sang, du chyle, de l'urine, de la bile, de tous les tissus animaux et de toutes les parties des plantes, par des moyens d'analyse exacts et simplifiés, offrira certainement des ressources nouvelles aux études physiologiques.

Occupé avant tout de trouver la méthode et d'en assurer les principes d'exécution, je ne me suis pas étendu sur les applications. Cependant la seule analyse du sang, du chyle, de l'urine et quelques substances alimentaires que j'ai dû exécuter dans des conditions déterminées, indiquera le parti qu'on peut tirer de cette méthode, que j'appellerai *analyse organique directe*.

Grille à analyse.

Grille à coulisses. Une grille à combustion bien proportionnée

aux tubes est une des bonnes conditions de l'analyse ; mais comme le calibre des tubes est très-variable, il faut tantôt plus et tantôt moins de longueur. Avec des tubes de verre d'un fort calibre, je me contente de 80 à 85 centimètres; avec les tubes d'un calibre moindre, je leur donne 100 et même 105 centimètres de long.

« Il serait difficile de donner une idée très-exacte de cette grille sans une description accompagnée de planches; il est nécessaire de recourir ici aux recherches originales insérées dans les *Mémoires de la Société des Sciences, de l'Agriculture et des Arts de Lille*, 1846.

« La même remarque s'applique aux descriptions d'appareils indiqués plus loin pour l'analyse organique et pour le dosage de l'urée.

Tubes à combustion.

« Ma première pensée a été d'opposer les tubes métalliques à l'action des matières liquides. Comme je dose l'azote par le volume, je ne pouvais guère employer que des tubes de cuivre. Ceux-ci ont d'abord réussi, au moins dans le dosage de l'azote, auquel je les appliquais. Je me félicitais de remplacer par un seul tube très-durable cette quantité de verre dont il faut faire provision pour un travail de chimie organique un peu étendu, et dont la qualité laisse souvent à désirer. Mais l'usage de cuivre rouge de la meilleure qualité n'a pas tardé à m'y faire découvrir un inconvénient grave : le cuivre se ramollit par l'action réitérée de la chaleur, au point de devenir et de rester à froid presque aussi facile à déformer qu'un tube de plomb. Le tube ne sert bien qu'à dix ou douze analyses ; il devient ensuite mou, perméable même. Ce nouvel état de ses molécules persiste longtemps, plusieurs semaines, et cette disposition est assez prononcée pour mettre promptement hors de service un tube de cuivre épais de plus d'un centimètre. J'ai renoncé à leur emploi; néanmoins un assez grand nombre d'analyses fort exactes ont été exécutées, à l'aide de ces tubes de cuivre, dont le maniement et la construction exigeraient quelques instructions particulières que je passerai sous silence.

« Je n'ai pas tardé à reconnaître que les tubes de verre admettaient sans se briser des quantités de liquides très-notables, jusqu'à 20 grammes, ce qui est plus que suffisant pour tous les cas. Parmi les tubes que l'on vend dans le commerce sous le nom

de tubes à analyses organiques, je n'ai pas trouvé un seul verre dont il a fallu attribuer la rupture, dans le courant de l'analyse, à la présence du liquide. Ces verres sont généralement d'uue bonne qualité; je n'y recherche pas une résistance extrême à la chaleur ; je préfère même ceux qui se ramollissent bien dans la flamme de la lampe d'émailleur, mais je les enveloppe d'un clinquant très-fort, connu sous le nom de cuivre gratté. Le clinquant doit être appliqué partout très-exactement sur le verre et maintenu en place par de fortes attaches de fil de fer. Cette précaution est indispensable ; en la négligeant, on complique l'analyse et le choix du verre de difficultés extrêmes. Quant à la dimension des tubes, j'ai dit plus haut que je la proportionnais à leur calibre. Je répète avec tous les chimistes qu'il faut rejeter les dimensions démesurées du calibre. Le diamètre du tube inférieur à 8 millimètres est trop petit ; supérieur à 15 ou 16 millimètres, il est trop grand.

« On a pu remarquer que la capacité du tube de verre dont je me sers, dépasse de beaucoup la capacité ordinaire ; on en comprendra la raison lorsqu'on saura que je dirige à travers le tube un courant d'acide carbonique de plusieurs litres au commencement et à la fin de l'opération. Ces dimensions du tube me permettent d'y introduire beaucoup plus d'oxyde, partant plus de matière : je prendrai pour exemple le blé, substance à peu près sèche, dont je ne brûle pas moins de deux grammes à la fois.

Oxyde de cuivre.

« L'introduction d'un liquide au lieu d'une matière sèche dans le tube à combustion m'a fait rechercher l'agent d'oxydation le moins hygroscopique. On sait de quelles précautions on s'entoure dans l'emploi de l'oxyde de cuivre lorsqu'il s'agit de doser l'hydrogène. La tendance de cet oxyde à absorber l'humidité atmosphérique est telle qu'il convient de le calciner au moment même de l'analyse et de s'en servir lorsqu'il est encore assez chaud pour que la main puisse le tenir sans se brûler. Ces précautions ne sont plus applicables au mélange de l'oxyde avec une matière molle ou liquide.

« Sans décrire les tâtonnements auxquels je me suis livré sur diverses matières, je dirai que l'oxyde de cuivre peut être amené à un état tel que l'humidité de l'air ne l'affecte plus. Il figure alors par-

mi les substances les moins hygroscopiques, et reste vingt-quatre heures exposé librement dans une capsule sans que son poids varie. Il suffit pour cela de le calciner durant trois ou quatre jours au rouge sombre. Une calcination faite à une température plus haute ne remplace pas la calcination prolongée. D'ailleurs une forte chaleur agglomère l'oxyde en fragments trop compactes et le réduit même en partie. Cet inconvénient se remarque surtout dans la conversion du nitrate de cuivre en oxyde; il retient opiniâtrément de l'acide nitreux, si on le chauffe médiocrement, et si on le chauffe trop, il se fond en masses cohérentes, difficiles à diviser.

« Je préfère distiller le verdet dans une cornue de verre, briser celle-ci lorsque la distillation n'en chasse plus rien, griller le résidu sur une feuille de cuivre grattée, puis soumettre l'oxyde, ainsi obtenu, à une première calcination au rouge sombre, en employant le moufle d'un fourneau de coupelle ou bien un creuset perforé d'un ou de plusieurs trous. On place devant tous les trous du creuset de fortes lames de cuivre, qui ferment incomplétement et laissent pénétrer l'air sans que l'oxyde s'échappe. Après avoir entretenu le feu autour du creuset durant dix ou douze heures, on en retire l'oxyde et on le lave à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que celle-ci filtre sans trace de résidu. Le lavage élimine des quantités assez fortes de potasse. On sèche l'oxyde, puis on le reporte à calciner durant deux ou trois jours dans le creuset perforé ou dans le moufle.

« Après ces divers traitements, l'oxyde est noir, très-lourd, divisé en petits grains réguliers qui rappellent la poudre de chasse la plus fine, et nullement hygroscopique. J'ai constaté, en outre, dans l'emploi de cet oxyde, qu'il décomposait presque entièrement les carbonates de soude et de potasse lorsqu'on l'avait imprégné de leur dissolution et que la quantité du sel alcalin ne dépassait pas deux ou trois décigrammes. L'oxyde de cuivre déplace l'acide carbonique et se combine à l'alcali; cette action est d'autant plus complète que la proportion de carbonate alcalin est moindre. Il en résulte que dans l'analyse des substances molles ou liquides provenant des animaux ou des plantes, lorsqu'on dose le carbone il ne faut pas craindre que l'acide carbonique soit retenu par les oxydes alcalins susceptibles de prendre naissance dans la destruction des tissus organiques.

Cuivre grillé et réduit.

« J'ai toujours soin de griller deux fois de suite dans le moufle ou dans le creuset perforé les planures de cuivre que j'emploie pour séparer, dans le tube à combustion, le cuivre métallique de son oxyde. Après le premier grillage, je les réduis par l'hydrogène et je les grille encore de nouveau, si elles doivent servir comme oxyde ; si, au contraire, elles doivent servir à réduire les composés oxygénés de l'azote, je les traite une seconde fois par l'hydrogène, dans le courant duquel je les laisse refroidir. Enfin, au sortir du tube de réduction, je les tiens pendant vingt-quatre heures exposées sur une capsule, dans un appareil dessiccateur à acide sulfurique. Le double grillage est nécessaire pour détruire complétement les matières huileuses ou autres qui imprègnent les planures : la double réduction recouvre le métal d'une couche spongieuse qui augmente les effets de réduction.

« Lorsque ces planures réduites doivent servir au dosage de l'hydrogène, il convient en outre d'en emplir un creuset assez grand que l'on chauffe un instant jusqu'au rouge et qu'on laisse refroidir sous une cloche, près de l'acide sulfurique. De cette façon, la partie supérieure du cuivre s'oxyde un peu, mais le reste de la masse est sec et bien décapé.

Mélange de l'oxyde à la substance.

« Cette opération est très-facile lorsqu'on veut doser l'azote ; l'état liquide de la matière en facilite le mélange intime à l'oxyde de cuivre et la combustion se fait avec une régularité parfaite. Dans le cas d'une urine d'homme ordinaire, quatre à cinq grammes de liquide suffisent, et comme cette quantité tient dans une ampoule de verre ordinaire, on vide celle-ci bien pesée dans le tube à analyser dont les trois quarts antérieurs sont déjà garnis ; on fait tomber l'ampoule elle-même, ouverte à ses deux extrémités, ou ses fragments, si elle a été brisée, et on achève de remplir le tube avec de l'oxyde et de la planure. Si l'urine était très-ténue ou bien si la matière solide était dissoute dans une quantité d'eau encore plus considérable, ainsi qu'on l'observe dans le liquide hyaloïde de l'œil, il faudrait employer jusqu'à quinze et même vingt grammes de substance, quantité trop forte pour tenir dans une ampoule. On

remplit alors le tube encore un peu plus, aux quatre cinquièmes de sa longueur, puis on fait écouler le liquide du flacon d'où on l'a pesé. On repèse le flacon et la perte fait connaître le poids de matière employée.

« Dans l'analyse du sang, du chyle ou de tout autre liquide, fortement chargé de principes solides, il faut faire tomber la substance de l'ampoule qui la contient au milieu d'une grande quantité d'oxyde, mélanger intimement dans un mortier et triturer l'ampoule elle-même dans l'oxyde de cuivre.

« Mais lorsqu'on veut doser l'hydrogène ou le carbone, il faut redoubler de soins pour éviter l'évaporation, soit dans le courant de la pesée, soit dans le mélange de la matière à l'oxyde, et enfin au moment de l'introduction du mélange dans le tube à combustion. Toutefois, je ferai remarquer que, comme les combustions sont terminées par un courant d'oxygène, il devient moins important ici de disséminer la matière dans une grande masse d'oxyde. La pratique et la connaissance de la substance qu'on étudie fournissent les meilleures indications. Toutefois voici quelques précautions dont je me suis bien trouvé.

« S'agit-il d'un liquide très-pauvre en éléments organiques dont il faut détruire de 15 à 20 grammes, on le fait sortir d'une petite burette pesée dont on introduit le bec dans le tube même déjà garni aux trois quarts; on reporte la burette sur les balances et l'on achève en même temps de remplir le tube avec de l'oxyde.

« Quand le liquide est plus chargé de principes, on revient à l'ampoule, qu'on brise dans le tube même. Enfin pour une matière molle, une feuille par exemple, on la divise rapidement en fragments ou en lanières minces que l'on fait tomber dans une rigole de cuivre très-étroite et capable de pénétrer dans le tube à analyse; tout aussitôt on saupoudre la matière avec de l'oxyde de cuivre pesé dans une capsule à côté de la rigole vide. La rigole est repesée de nouveau à côté de la capsule vide, afin de donner le poids de la matière ajoutée, et immédiatement on la glisse dans le tube à combustion. L'ouverture longitudinale de la rigole pourrait être fermée par un obturateur qu'on écarterait au moment où la rigole garnie pénétrerait dans le tube, mais je n'ai pas jugé cette précaution nécessaire.

Appareil pour le dosage de l'azote.

« J'ai remplacé dans cet appareil le carbonate de plomb et le bicarbonate de soude par un générateur constant d'acide carbonique. Le tube de verre reste ouvert à ses deux extrémités, et, à part cette modification essentielle, tout se passe comme dans le dosage ordinaire de l'azote par le volume. Je ferai remarquer qu'à l'aide de ce dégagement de gaz abondant, facile et illimité, on purge l'appareil d'air au commencement de l'opération et d'azote à la fin, de la manière la plus satisfaisante. On peut, pour plus de sûreté, remplir l'appareil d'acide carbonique une première fois, le laisser en repos pendant quelques heures, et faire passer un nouveau courant d'acide carbonique avant de commencer la combustion. En réunissant toutes les précautions que prescrit l'emploi de cet appareil, j'ai pu brûler du sucre ou du ligneux et accomplir toute l'opération sans recueillir plus d'une bulle de gaz, qu'il était impossible de mesurer dans un tube étroit. La distillation d'une quinzaine de grammes d'eau a donné le même résultat.

« Je remplis le flacon qui dégage l'acide carbonique avec des morceaux de marbre bien lavés à l'eau acidulée.

« L'acide hydrochlorique du commerce, qui sert plus tard à décomposer le carbonate calcaire, est étendu d'un peu d'eau, le quart ou le tiers de son volume ; j'y fais tomber aussi, au moment de l'introduire dans l'appareil monté, quelques petits fragments de marbre qui dégagent aussitôt de l'acide carbonique et chassent l'air qui aurait pu se dissoudre dans l'acide. Il faut, en outre, la première fois qu'on se sert du flacon générateur entièrement rempli de marbre, en faire dégager de l'acide carbonique pendant plusieurs heures. Une fois ces précautions prises, le même flacon sert plusieurs mois, sans changement aucun, à des analyses quotidiennes.

« Chaque analyse qui suit la première ne se compliquant d'aucune construction d'appareil ni d'aucune précaution minutieuse ne demande que le temps de la combustion. Celle-ci peut être plus rapide pour les liquides que pour les solides (1).

« Dans cet appareil, le tube à combustion est uni aux autres

(1) Voir, pour la description de l'appareil, les recherches originales indiquées ci-dessus, p. 593.

pièces par deux bouchons : malgré le soin qu'on met au choix de ceux-ci, leur présence serait une cause d'erreur si le tube ne sortait, à chaque bout de la grille, de 5 centimètres environ. Avec cet éloignement des bouchons on chauffe les deux extrémités du tube avant de commencer la combustion et de recueillir le gaz. Les bouchons s'échauffent assez pour ne retenir aucune bulle d'air, mais pas assez pour se colorer et former par conséquent des gaz pyrogénés. Sans cet échauffement des deux bouts des tubes, l'acide carbonique ne serait jamais entièrement absorbable par la potasse, et l'on augmenterait d'une quantité notable le volume réel de l'azote que fournit la substance.

« J'ajoute que quelques charbons allumés entretenus à la partie postérieure du tube, durant tout le cours de l'analyse, empêchent la rétrocession du liquide.

« Dans une pratique habile de l'analyse, les inconvénients inhérents à l'emploi des bouchons s'évitent facilement; mais il est essentiel de les signaler. On peut aussi sans difficulté effiler le tube à combustion, à ses deux bouts, et remplacer les bouchons par des tubes de caoutchouc.

Appareil pour le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'eau.

« Les principales dispositions de cet appareil (1) ont pour objet de recueillir et de doser une grande quantité d'eau, et d'éliminer complétement les bouchons dont l'emploi était à craindre en présence d'une véritable distillation. On effile le tube à analyse vers son extrémité antérieure, et sa partie effilée est ensuite recourbée à angle droit, de manière à s'engager facilement dans un tube en U. Celui-ci contient à son intérieur un petit tube dans lequel l'eau se condense en grande partie; l'acide carbonique se dessèche ensuite sur de la ponce sulfurique qui remplit le tube en U.

Application de l'analyse organique directe.

« *Urine.* — Mon premier soin a été de reconnaître que l'urine s'introduisait dans le tube à analyse sans difficulté aucune, et n'ap-

(1) Voir, pour la description, les recherches originales indiquées ci-dessus, p .

portait pas d'obstacles à une combustion régulière. J'ai d'abord fait varier les proportions et la qualité de l'urine; puis j'ai constaté l'influence de l'évaporation sur le dosage de l'azote, même lorsque l'urine était chauffée au bain-marie et sous un très-petit volume.

Analyses répétées deux fois sur la même urine.

I. Sujet adulte, santé normale; urine du matin :

Pour 1000 grammes d'urine. . 13,36 en azote.

II. Même urine que ci-dessus :

Pour 1000 grammes d'urine. . 13,93 »

III. Même sujet; urine de la boisson :

Pour 1000 grammes d'urine. . 8,09 »

IV. Même urine que le n° III :

Pour 1000 grammes d'urine. . 8,46 »

V. Urine de diabétique, contenant environ 100 grammes de sucre par litre :

Pour 1000 grammes d'urine. . 4,00 d'azote

VI. Même sujet que le n° V :

Pour 1000 grammes d'urine. . . 4,46 »

VII. Urine de lapin femelle :

Pour 1000 grammes d'urine. . 4,2 »

VIII. Même urine que le n° VII :

Pour 1000 grammes d'urine. . 4,3 »

IX. Autre lapin femelle :

Pour 1000 grammes d'urine. . 2,60 »

X. Même urine que le n° IX :

Pour 1000 grammes d'urine. . 2,61 »

XI. Même lapin, autre émission d'urine :

Pour 1000 grammes d'urine. . 3,01 »

XII. Même urine que le n° XI :

Pour 1000 grammes d'urine. . 3,06 »

« J'ai inscrit ces analyses dans l'ordre où elles ont été exécutées : on remarquera que la concordance entre deux analyses de la même urine est tout à fait satisfaisante, surtout dans les dernières. C'est là le résultat nécessaire de l'étude de la méthode et du perfectionnement auquel on arrive par la pratique.

« C'est d'ailleurs sur l'urine liquide, qui offrait le plus de variations dans sa nature, que je me suis attaché, dès le début, à obtenir une précision irréprochable.

« Les analyses nos VII, VIII, IX, X, XI et XII démontreront, je l'espère, que le but est atteint.

« J'ai observé, dans les proportions de l'azote que renferme l'urine, des différences encore plus étendues que celles dont on a pu prendre l'idée par les nombres précédents.

« Il est bon, je crois, de citer le poids de l'azote contenu par litre d'urine.

« Homme âgé de trente-deux ans, constitution robuste, santé régulière, régime substantiel :

	Pour 1000 grammes d'urine.
Urine du matin............	21gr,59 d'azote
» »	18 ,29 »
» »	22 ,21 »
» »	13 ,36 »
» »	17 ,33 »
» »	18 ,29 »

« Même sujet. Émissions fractionnées du même jour :

Le matin, à 8 heures.........	14gr,12 d'azote
» à midi............	11 ,18 »
Le soir, à 10 heures........	10 ,92 »

« Même sujet. Émissions fractionnées d'un autre jour :

Le matin, à 8 heures........	14gr,52 d'azote
Midi......................	8 ,20 »
Le soir, à 10 heures.........	13 ,58 »

« Homme âgé de vingt-trois ans, constitution faible, santé irrégulière.

« Émissions fractionnées; le même jour :

Le matin, à 7 heures........	27gr,71	d'azote
» à 10 heures.......	19 ,59	»
Le soir, à 5 heures...........	16 ,13	»

« Même sujet. Urines fractionnées d'un autre jour :

Le matin, à 8 heures........	13gr,14	d'azote
L'après-midi, à 4 heures.....	16 ,21	»
Le soir, à 10 heures..........	13 ,81	»
Le lendemain matin, à 7 h...	14 ,35	»

« Autre sujet. Homme adulte, trente ans; constitution moyenne; émissions fractionnées le même jour :

Le matin, à 7 heures........	14gr,42	d'azote
» à 11 heures.......	13 ,07	»
L'après-midi, à 5 heures.....	17 ,13	»

« Autre sujet, constitution moyenne, santé régulière :

Urine rendue à 3 heures de l'après-midi...............	22gr,0	d'azote

Influence de l'évaporation sur la constitution de l'urine.

« Ce n'est qu'après avoir établi la sûreté de la méthode d'analyse directe que j'ai étudié les effets de l'évaporation de l'urine.

I. Urine de lapin non évaporée :

Pour 1000 grammes d'urine...	6,0	d'azote

II. Même urine que le n° I, évaporée doucement et réduite à moitié de son volume :

Pour 1000 grammes d'urine...	4,80	»

III. Autre urine de lapin non évaporée :

Pour 1000 grammes d'urine...	4,0	»

IV. Même urine que le n° III, réduite par l'évaporation au tiers de son volume :

Pour 1000 grammes d'urine...	3,5	»

V. Autre lapin ; urine non évaporée :

Pour 1000 grammes d'urine... 1,7 d'azote

VI. Même urine que le n° V, évaporée à siccité :

Pour 1000 grammes d'urine... 0,85 »

VII. Homme adulte, bien portant, régime substantiel ; urine très-acide :

Pour 1000 grammes d'urine... 16,3 »

VIII. Même urine que le n° VII, évaporée très-doucement au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse :

Pour 1000 grammes d'urine... 14,7 »

IX. Autre adulte bien portant ; urine acide :

Pour 1000 grammes d'urine... 14,2 »

X. Même urine que le n° IX, évaporée au bain-marie :

Pour 1000 grammes d'urine... 11,8 »

« Les expériences précédentes indiquent clairement que, dans les urines animales analogues à celles du lapin, on peut perdre par l'évaporation jusqu'à la moitié de l'azote combiné.

« Cette perte, moins forte dans les urines d'homme, est cependant sensible alors même que l'urine est très-acide.

« Pour compléter la démonstration d'un fait aussi important, j'ai distillé 200 grammes d'une urine de lapin qui renfermait 5gr,34 d'azote pour 1000 grammes d'urine ; j'ai condensé 55 grammes d'un liquide alcalin, fortement ammoniacal, d'une odeur animale repoussante et dont la densité était de 1,0026.

« J'ai dosé ensuite l'azote contenu dans ce liquide ; 17gr,757 ont été introduits dans un tube de verre en mélange avec l'oxyde de cuivre.

« Ce liquide contenait :

Pour 1000 grammes........... 1,39 en azote

« Ainsi, ce produit de la distillation était aussi azoté que certaines urines de lapin à l'état frais.

« J'ai pu doser en outre la proportion d'ammoniaque par le bichlorure de platine. Le résultat correspond à 1gr,14 d'azote pour 1000 grammes de liquide.

« L'azote contenu dans ce liquide était donc presque entièrement à l'état d'ammoniaque ; aussi, en acidulant la même urine par de l'acide sulfurique et en la soumettant ensuite à la distillation, ai-je eu un liquide encore très-odorant, mais fort peu azoté ; $16^{gr},132$ de ce liquide, introduits dans le tube à analyse, n'ont fourni que 2 centimètres cubes de gaz ; ce dernier était fortement nitreux, ainsi qu'il arrive presque inévitablement lorsque la proportion d'eau est très-considérable et que la proportion d'azote est au contraire tout à fait minime.

« Cette première application de l'analyse directe permet d'affirmer qu'*il est impossible d'évaluer exactement la proportion d'azote que contient l'urine dès qu'on soumet celle-ci à l'évaporation.*

« *Il faut donc, si l'urine est de réaction acide, l'introduire dans le tube à combustion telle qu'elle est recueillie ; mais si l'urine est fortement chargée de carbonate d'ammoniaque, comme celle du lapin, il faut d'abord l'aciduler par un peu d'acide sulfurique ou phosphorique, de peur qu'un courant prolongé d'acide carbonique n'entraîne du carbonate d'ammoniaque et ne diminue le chiffre de l'azote.*

Détermination de l'hydrogène et du carbone dans les urines.

« Cette opération n'offre aucune difficulté ; je l'ai répétée plusieurs fois sur les urines les plus diverses ; dans un cas, j'ai fait deux analyses consécutives sur la même urine ; cette urine, fournie par un lapin nourri au régime mixte de pain, de choux et de carottes, contenait 3 grammes d'azote pour 1000 grammes d'urine ; elle a fourni les résultats suivants :

I.	Poids de l'urine...............	$5^{gr},454$		
	» de l'eau condensée.......	5 ,109	p. 100	93,67
	» de l'acide carbonique....	0 ,157	»	2,87
II.	Poids de l'urine..............	$5^{gr},648$		
	» de l'eau condensée,......	5 ,287	»	93,67
	» de l'acide carbonique.....	0 ,160	»	2,83

« Il est difficile de rencontrer une concordance plus parfaite.

« Le dosage du carbone et de l'hydrogène du sang a fourni également comme on va le voir, des résultats satisfaisants, et je me suis

convaincu que, malgré la condensation des quantités d'eau les plus fortes, la précision des résultats ne laissera rien à désirer.

« *Ainsi, on déterminera, sur 5, 10 et 15 grammes d'un liquide organique plus ou moins aqueux, la proportion d'acide carbonique et d'eau avec une exactitude aussi grande que si l'on opérait sur quelques décigrammes de matière.*

Analyse du sang et du chyle.

« Le dosage des éléments du sang n'a pas été fait jusqu'ici sur sa masse entière. Cependant comme on a analysé séparément le sérum, la fibrine et les globules qui le composent presque en entier ; et d'autre part, comme on attribue à ces divers principes une composition élémentaire qui se confond pour ainsi dire avec celle des substances protéiques, on est disposé généralement à admettre que la composition du sang diffère peu de celle de l'albumine.

« C'est là une appréciation que l'analyse directe devait éclairer : on comprend en outre que je ne pouvais omettre de l'appliquer à un liquide aussi important et dans lequel les matériaux organiques sont d'une nature essentiellement différente de ceux que contient habituellement l'urine.

« Quant au chyle, sa composition est l'objet de théories nombreuses et l'on n'en possède non plus, à ma connaissance, aucune analyse élémentaire.

« J'ai analysé simultanément le sang artériel et le chyle de deux chiens soumis à des régimes très-différents. L'un fut nourri pendant deux jours avec du lait qu'il recevait à discrétion ; l'autre mangea aussi pendant deux jours une grande quantité de graisse mêlée à du pain et à de la viande.

« J'avais fait choix de ce premier régime très-simple, parce que je me proposais, analysant en même temps le chyle, de voir si la composition de celui-ci décélerait la présence d'un grand excès de carbone et d'hydrogène.

« En effet, si le chyle, comme on l'a dit dans ces derniers temps, est le liquide où se portent et s'élaborent les matières grasses avant de se verser dans la circulation générale, cette absorption élective était dans les meilleures conditions pour se manifester. Les vaisseaux absorbants du système chylifère trouvant dans le lait la réunion des principales espèces élémentaires, beurre, caséum et sucre

de lait, devaient dès lors rejeter le caséum et le sucre de lait pour se charger de préférence de la matière butyreuse. Quant au sang, il devait, à la suite de ce régime lacté, offrir une composition moyenne, soustraite à l'influence des alimentations spéciales, influence qui deviendrait fort visible chez le second chien nourri avec un excès de matières grasses.

Analyse du sang ; dosage de l'azote.

I.	Pour 100 grammes de sang.....	2gr,83 d'azote
II.	Pour 100 grammes de sang.....	2 ,83 »
	Moyenne des deux analyses.....	2 ,83 »

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

III. Même sang.

Poids du sang humide....	5gr,471
Acide carbonique.......	1 ,846
Eau..................	4 ,375

CO^2 p. 100	33,03,	en carbone.........	9,22 p. 100
HO »	79,9,	en hydrogène.......	8,87 »

IV. Le même sang, étalé en couche mince et mis à dessécher au-dessus de l'acide sulfurique, a donné pour résidu total :

1°	4gr,321, en résidu ...	0,877 p. 100	20,29
2°	3 ,682, en résidu ...	0,752 »	20,42
		Moyenne... »	20,35

V. Le même sang calciné a laissé un résidu salin, ocreux, très-chargé de fer.

Poids du sang............	8gr,003	
» du résidu salin.......	0 ,072 p. 100	0,89

« Si l'on réunit ces résultats, on trouve pour composition, en centièmes :

Carbone..........................	9,22
Azote............................	2,85
Hydrogène........................	8,85
Sels.............................	0,89

Oxygène, soufre.................... »
Phosphore........................ 78,19

« Si l'on rapproche cette composition élémentaire de celle de l'albumine représentée en centièmes par le carbone, l'azote et l'eau qu'elle fournit à la combustion, on constate d'abord que l'albumine pure donne les proportions suivantes :

Albumine En centièmes.	Albumine avec tout son hydrogène converti en eau.	En centièmes.
C = 53,5	C = 53,5	39,92
Az = 15,7	Az = 15,7	11,71
H = 7,2	HO = 64,8	48,37
O = 23,6		

« Si l'on construit cette même formule de l'albumine sur le chiffre de carbone et d'azote du sang artériel précédent, on y reconnaît pour composition élémentaire :

Sang artériel.	En centièmes.		Albumine.
C = 9,22	39,63	—	39,92
Az = 2,88	12,38	—	11,71
HO = 11,16	47,99	—	48,37

« L'albumine et le sang artériel analysés plus haut, auraient ainsi deux groupes élémentaires de composition presque semblable.

« Mais il est à remarquer que dans cette hypothèse le sang artériel aurait fourni à l'analyse une quantité d'eau bien plus considérable : sa composition devrait se traduire ainsi :

Carbone	9,22		
Azote	2,85		
Hydrogène et oxygène constituant l'albumine	5,30	En eau	11,16
Sels	0,87		
Hydrogène et oxygène constituant l'eau de dissolution	81,74		81,74
Total de l'eau dans l'analyse			92,90

« C'est-à-dire que l'eau de combustion formée par l'analyse devrait

représenter environ 92,90, tandis qu'elle n'a donné que 79,9 ; différence, 13,0 pour 100. Ce déficit était comblé dans le sang par quelques millièmes de phosphore et de soufre ; mais en grande partie et presque uniquement par de l'oxygène.

« De sorte qu'en définitive, *le sang artériel d'un chien nourri deux jours de suite avec du lait, contient le carbone et l'azote à peu près dans le même rapport que l'albumine ; mais il en diffère en ce qu'il a fixé sur le groupe élémentaire de l'albumine un poids d'oxygène très-considérable.*

« Nous considérerons provisoirement ce sang comme de l'albumine fortement oxydée.

« Dans cette analyse et dans les deux suivantes, la matière a manqué pour déterminer les sels et le résidu total. Je me suis borné à doser le carbone, l'hydrogène et l'azote, dont la connaissance m'a permis de suivre le raisonnement établi dans l'analyse précédente.

« Le chyle extrait du canal thoracique quelque temps après la dernière ingestion de lait est un peu plus opalin que le sérum ordinaire du sang ; il est loin d'être lactescent comme le chyle formé à la suite de l'alimentation avec excès de matières grasses.

Dosage de l'azote.

Pour 100 grammes de chyle........ 0gr,87 d'azote

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

CO^2	p. 100	10,300,	en carbone.....	2gr,97
HO	»	89,23,	en hydrogène...	9 ,91

« D'où l'on peut déduire la composition suivante :

Carbone........................	2gr,77
Azote..........................	0 ,87
Hydrogène......................	9 ,91
Oxygène, soufre, phosphore et sels...	86 ,45

« Si l'on construit sur la quantité de carbone obtenue la formule de l'albumine, on arrive à l'arrangement suivant :

Chyle.		En centièmes.	
C	= 2,77	C	= 39,84
Az	= 0,87	Az	= 12,51
HO	= 3,31	HO	= 47,65

« C'est encore, on le voit, une composition élémentaire qui se confond presque avec celle de l'albumine.

« Mais en admettant que le chyle contient de l'albumine, sa composition devrait s'exprimer ainsi :

Carbone	2,77		
Azote	0,87		
Hydrogène et oxygène constituant l'albumine	1,96	... en eau.	3,31
Sels (approximativement)	1,00		
Hydrogène et oxygène constituant l'eau de dissolution	93,40		93,40
		Total de l'eau dans l'analyse	96,71

« Mais cette hypothèse suppose 96,71 pour 100 d'eau et l'analyse n'en constate que 89,23 ; différence, 7,08. Déficit qui ne peut être comblé que par l'oxygène.

« C'est-à-dire que *dans le chyle comme dans le sang, le carbone et l'azote offrent le même rapport que dans l'albumine ; mais pour continuer la comparaison il faudrait ajouter au groupe élémentaire de l'albumine un poids d'oxygène très-considérable.*

« Le chyle aussi bien que le sang artériel recueilli en même temps que lui peut être envisagé comme de l'albumine fortement oxydée.

Dosage de l'azote.

I. Pour 100 grammes de sang	3gr,311	d'azote
II. Pour 100 grammes de sang	3 ,341	»
Moyenne des deux analyses, Pour 100 grammes de sang	3 ,325	»

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

III. Même sang que dans les nos I et II :

CO^2 p. 100	40,67,	en carbone	11gr,09
HO »	91,78,	en hydrogène	10 ,19

IV. Même sang que dans les analyses précédentes :

CO^2 p. 100	40,85,	en carbone	11,13
HO »	91,75,	en hydrogène	10,19

En moyenne	pour le carbone	11,11
»	pour l'eau	91,76
»	pour l'hydrogène	10,19

« En établissant la composition en centièmes, on exprime ainsi la proportion des éléments organiques du sang :

	Sang n° 2.
Carbone	11,11
Azote	3,32
Hydrogène	10,19
Oxygène, soufre, phosphore et sels	75,38

« La composition construite sur le carbone et rattachée à celle de l'albumine s'exprime par :

	En centièmes.
C = 11,11	40,07
Az = 3,32	11,99
HO = 47,96	47,96

« C'est la composition de l'albumine; mais en admettant que ce même sang contient de l'albumine, sa composition se traduirait de la manière suivante :

Carbone	11,11		
Azote	3,32		
Hydrogène et oxygène constituant l'albumine	7,88	en eau	13,29
Sels (approximativement)	1,00		
Hydrogène et oxygène constituant l'eau de dissolution	76,69		76,69
		Total de l'eau dans l'analyse	89,98

« L'eau de combustion 91,75 est supérieure à celle qu'on aurait obtenue si le sang n° II contenait de l'albumine 89,98 ; phénomène inverse de celui qui s'est observé dans le premier sang artériel.

« De sorte qu'en définitive, *le sang artériel d'un chien nourri durant deux jours avec du pain et de la viande mélangés d'une grande quantité de matières grasses, contient le carbone et l'azote dans le même rapport que l'albumine; mais il en diffère en ce*

qu'il faut ajouter au groupe élémentaire de l'albumine une quantité sensible d'hydrogène.

« Ce second sang est très-fortement hydrogéné si on le compare au premier.

« Recueilli en même temps que le sang artériel précédent, il est lactescent, très-opalin.

Dosage de l'azote.

I. Pour 100 grammes de chyle......... 1gr,009 d'azote

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

II. Même chyle que dans le n° I :

CO^2 p. 100	32,30,	en carbone	5,80
HO «	98,28,	en hydrogène.....	10,92

« Ces nombres s'expriment en centièmes par :

Carbone.....................	=	5,81
Azote........................	=	1,01
Hydrogène....................	=	10,92
Oxygène, soufre, phosphore et sels.	=	82,26

« *Il n'est plus possible pour le chyle n°* II *de suivre la comparaison avec l'albumine : toute relation a disparu entre l'azote et le carbone, et celui-ci est en grand excès. La proportion d'hydrogène est aussi très-élevée et tout décèle ici, comme dans le sang du même chien, la présence de matériaux de combustion, ou, si l'on veut, de matière grasse.*

« En résumé, bien qu'il n'entre point dans ma pensée de conclure d'une manière définitive sur la composition du chyle et du sang, bien que je regarde ces premiers résultats comme des essais propres à indiquer les ressources que fait découvrir la méthode d'analyse directe, la physiologie peut déjà puiser dans ces simples données des indications utiles.

« Le sang artériel, envisagé en lui-même, montre sous l'influence de deux régimes différents, une modification profonde.

« Dans un cas, le sang se compare facilement à l'albumine, pourvu qu'on y ajoute un excès d'oxygène ; dans le second cas, la même comparaison indique un excès d'hydrogène.

« L'analyse du premier sang autorise à chercher dans ce liquide, à côté de l'albumine du sérum, à côté de la fibrine et de la matière des globules, des produits d'oxydation, aux dépens desquels se formeront sans doute les produits de sécrétion toujours si fortement oxygénés.

« Dans le sang qui se présente avec un excès d'hydrogène, ces mêmes produits d'oxydation existent probablement aussi ; mais ils sont masqués par l'accumulation des matériaux de combustion, c'est-à-dire de la matière grasse introduite à la suite d'un régime spécial.

« Si l'on compare le sang au chyle, en le recueillant simultanément sur un même animal, on reconnaît une grande analogie de composition entre ces deux liquides. A la suite de l'alimentation par le lait, il y a de part et d'autre accumulation d'oxygène sur le groupe organique comparé à celui de l'albumine, et il est impossible de découvrir là, l'indice de la moindre absorption de matière grasse exercée par les chylifères de préférence aux autres principes alimentaires.

« Lorsque la matière grasse a été administrée à des doses exceptionnelles, le chyle et le sang portent également l'indice d'une fixation de matière grasse.

« Cette fixation est-elle plus forte dans le chyle que dans le sang, ou bien ne s'est-il pas fait plutôt une dissémination générale de l'excès de graisse assimilée qui se loge d'abord dans les cavités les plus propres à l'admettre ? Les faits inclinent beaucoup vers cette dernière conclusion.

« Mais ce qu'il importe de déclarer, c'est que toutes ces questions qu'on pouvait croire résolues à l'égard du chyle et du sang, ne le sont pas. C'est un devoir de les poser de nouveau. L'analyse directe n'aurait fait que dissiper des déductions absolues et erronées que ce serait déjà beaucoup. Mais il me semble qu'appliquée avec suite et combinée avec d'autres moyens d'analyse, elle peut faire davantage.

« Jusqu'ici on ne s'est guère efforcé que de résoudre un seul problème de la nutrition des animaux. M. Boussingault s'est attaché à découvrir si l'azote était absorbé ou exhalé. Il est parti pour cela d'un animal soumis à la ration d'entretien, c'est-à-dire, dans lequel il admettait qu'à la suite d'un régime uniforme assez prolongé, toutes les fonctions étaient maintenues dans un état d'équilibre

parfait. Une fois ce premier terme bien établi, M. Boussingault dosait soigneusement l'azote contenu dans les aliments, et l'azote contenu dans les excréments. De la différence des deux nombres obtenus, il a conclu sur la vache et le cheval, et plus tard sur la tourterelle, que l'azote était exhalé.

« Sans chercher à discuter pour le moment la valeur physiologique du point de départ, je me contenterai de faire remarquer que M. Boussingault a desséché l'urine et les excréments avant de les analyser; dès lors il est certain que son résultat, fût-il exact, repose sur une série d'incorrections dont la limite ne paraît pas calculable, et dont le balancement, en cas d'exactitude, doit être fortuit.

« Comme je me proposais simplement dans ce travail de trouver une méthode d'analyse organique aussi sûre que possible pour la faire marcher de front avec les recherches pneumatiques de MM. Regnault et Reiset, je n'ai cherché à résoudre aucun problème particulier de la nutrition. J'ai fait choix du lapin que ses dimensions permettaient d'introduire dans l'appareil respiratoire, et j'ai multiplié sur lui l'analyse des urines et des excréments, en même temps que je variais son régime.

« Le lapin est introduit dans une cage dont le fond représente un entonnoir très-évasé.

« Les urines s'écoulent par le centre et se rassemblent dans un flacon; les excréments sont aussi recueillis avec soin deux ou trois fois par jour, et les aliments sont administrés, avec une étude attentive de l'appétit du lapin, de manière à n'avoir pas de restes.

« L'entonnoir évasé que forme le plancher de la cage est fait avec des feuilles de zinc; ce contact prolongé d'un métal affecte les pattes du lapin. Au bout d'un mois, ou plus tôt, ou plus tard, les pattes se tuméfient et finissent par s'ulcérer, si l'on ne rend à l'animal une habitation plus convenable. Mais cette indisposition est locale, et n'agit sensiblement au début ni sur la vivacité ni sur l'appétit du prisonnier.

« Je me suis borné à observer, dans les premiers essais, les oscillations de l'azote, mais en me tenant prêt à faire le dosage des autres éléments organiques, dès que l'expérience serait rendue complète, par l'étude parallèle et simultanée des gaz exhalés et absorbés.

1. *Première expérience de nutrition.*

« Alimentation par le chou (chou pommé ; *brassica capitata*).

« Femelle brune âgée de 4 mois, pesant $2^{kil},448$.

« Le chou consommé a été pesé neuf jours de suite.

« En moyenne par jour $1^{kil},337$.

« Il a été fait trois dosages de l'azote contenu dans le chou sans dessiccation de la feuille.

I. Petites feuilles très-vertes.

Azote pour 1000 grammes de chou frais... 5,5

II. Partie de la feuille mélangée de vert et de blanc.

Azote pour 1000 grammes de chou frais... 5,6

III. Partie blanche de la feuille.

Azote pour 1000 grammes de chou frais... 6,2

« Les urines et les excréments recueillis durant la période précédente ont fourni les quantités suivantes :

	Urines.		Excréments.
En moyenne par jour...	$0^{kil},697$.	En moyenne...	$0^{kil},055$

Dosage de l'azote des urines.

I. Urines du 28 et du 29 réunies dans les proportions de l'émission.

Azote pour 1000 grammes............. 6,0

II. Urines du 30 et du 31 réunies dans la proportion de leur émission.

Azote pour 1000 grammes d'urine...... 4,09

Dosage de l'azote des excréments.

I. Excréments du 27.

Azote pour 1000 grammes d'excréments.. 13,8

II. Excréments du 29.

Azote pour 1000 grammes d'excréments.. 14,3

« On trouve, en calculant les résultats précédents et en prenant la moyenne des analyses, que

L'azote introduit par le chou est de...	7gr,678	par jour
» perdu par les excréments....	0 ,772	»
» » par les urines est de...	3 ,790	»

« Au total :

Azote fourni pour chaque jour par l'aliment..	7gr,678
Azote perdu chaque jour par les sécrétions....	4 ,570
Azote fixé ou exhalé par jour..............	3gr,108

« Cette différence énorme dans l'azote s'explique par la différence du poids de l'animal, qui était :

A la fin de l'expérience, de............	2kil,820
Au commencement....................	2 ,448
Gain.......	0kil,372

« L'accroissement de poids sous l'influence d'un aliment unique est ici tout exceptionnel; l'animal se dégoûtait visiblement du chou à la fin de son régime et mangea très-avidement le pain et les carottes qui lui furent donnés ensuite. Mais il avait pris du poids en raison de son état de gestation, état que j'ignorais et qui se déclara huit jours plus tard, par la présence de sept petits, assez chétifs qui pesaient ensemble 320 grammes.

« Ils furent rendus à la mère, mais celle-ci les tua tous et en dévora trois presque en entier durant la nuit.

« Je ferai remarquer que dans cette première expérience, bien que l'urine ait été recueillie à des espaces de temps aussi rapprochés que possible, et la fin du régime, les deux dosages consécutifs 6 gr. 0 et 4 gr. 9 offrent une différence sensible; cette différence s'est accrue énormément dans les expériences suivantes.

« Dans une étude de nutrition complète et rigoureuse il faudrait débuter par une observation très-longue des moindres variations de composition de l'urine et des excréments, et sans croire fermement à l'avance qu'on résoudra tel problème de statique atmosphérique ou de tout autre ordre.

2. *Deuxième expérience de nutrition.*

« Alimentation par la carotte.

« Même lapin que dans la première expérience ; il a été ramené à une santé parfaite par un régime mixte de chou, de pain et de carotte.

Il pèse, au commencement de l'expérience, à jeun	2^{k},715
Et à la fin de l'expérience	2 ,590
Perte dans l'espace de 13 jours	0 ,125

« Poids des carottes consommées : carottes anciennes récoltées depuis un an environ.

En moyenne par jour................ 0,751

« J'ai multiplié les analyses sur la carotte, en en prenant séparément les diverses parties.

I. Partie corticale de la carotte.

Azote pour 1000 grammes de carotte.... 1,5

II. Pointe de la carotte.

Azote pour 1000 grammes de carotte... 0,92

III. Partie corticale de la carotte.

Azote pour 1000 grammes de carotte... 1,60

IV. Partie centrale de la carotte.

Azote pour 1000 grammes de carotte... 0,96

V. Partie corticale.

Azote pour 1000 grammes de carotte... 0,41

« Ces variations extrêmes dans les différentes parties de la même racine et dans les parties semblables de diverses carottes ne permettent en réalité aucune évaluation exacte de l'azote fourni par ce mode d'alimentation. Cependant j'ai pris la moyenne des cinq résultats précédents, 1^{gr},08, et c'est sur ce nombre que j'ai fait le calcul des différences qui existent entre l'azote exhalé et l'azote absorbé.

« Pour compléter de suite l'idée des variations qu'on peut observer entre plusieurs substances organiques de même nature, j'enregistrerai de suite l'analyse d'une carotte nouvelle, qui toutefois n'a pas été introduite dans le régime précédent.

Azote pour 1000 grammes de carottes... 1,99

« Malgré ces variations extrêmes dans la proportion d'azote, les différentes parties de la carotte contenaient presque toutes le même poids de matière sèche.

La partie corticale ou charnue a fourni un résidu de...................... 13,35 p. 100

« L'urine et les excréments ont fourni des variations notables malgré l'uniformité du régime.

La partie centrale ou ligneuse.........	12,01	»
Enfin la pointe de la carotte..........	13,17	»

	Urines.	Excréments.
En moyenne........	401 grammes	29 grammes

« Voici maintenant les nombres de l'analyse :

I. Urine recueillie le 19 et le 20; mélange dans la proportion de l'émission :

Azote pour 1000 grammes d'urine...... 1,7

II. Urine du 21 et du 22.

Azote pour 1000 grammes d'urine...... 1,6

III. Urine du 26 et du 27.

Azote pour 1000 grammes d'urine...... 0,80

IV. Excréments presque liquides du 29.

Azote pour 1000 grammes d'excréments. 14,90

« Si l'on veut, malgré les remarques précédentes, établir un calcul sur l'azote absorbé et secrété, on obtient :

« Azote des aliments par jour...		$0^{gr},81$	
» des urines »	...	0 ,54	0,98
» des excréments »	...	0 ,44	

Azote absorbé.......	0^{gr},81
» secrété........	0 ,98
Différence.....	0 ,17

« On comprend que je ne conclus pas qu'il y a eu 0^{gr},170 d'azote exhalé par jour ; ma pensée est qu'un calcul de cette nature ne peut pas s'établir avec une substance aussi variable de composition que la carotte, et cependant, quoi de plus simple en apparence, s'il n'eût été fait qu'une seule analyse de la carotte, de l'urine et des excréments ?

3. *Troisième expérience de nutrition.*

« Alimentation mixte de choux, de carottes et de pain.

« Même lapin que dans les expériences 1 et 2.

« Comme l'appétit du lapin se ralentissait sensiblement sous l'influence d'un aliment unique, je le remis pendant quelques jours à un régime mixte qui lui fit gagner 100 grammes de poids en 9 jours. Il fut alors entretenu à ce régime composé de pain, de carotte et de chou, dans la proportion qu'il semblait agréer le plus, durant 7 jours.

« Le 11 mai, au commencement de ce dernier régime, il pesait 2^{kil},690.

« Au bout des 7 jours il pesait 2^{kil}710. — Gain, 0^{kil},020.

« Comme je savais que la composition du pain ne pouvait offrir quelque régularité qu'en employant la mie, la croûte de pain fut complétement rejetée du régime, et je dosai l'azote de la mie sur deux pains différents.

« Le premier pain contenait 11,9 d'azote pour 1000 de mie.

« Le deuxième pain en contenait 12,5 pour 1000 de mie.

« Le chou et la carotte ne différaient pas, du moins par leur provenance et leur apparence, de ceux qui avaient été consommés dans les deux premières expériences.

« Les aliments consommés ont été en moyenne par jour, 0^{gr},252 de chou, 0^{gr},442 de carotte et 58 grammes de mie de pain.

« Les déjections rendues ont été, par jour, en moyenne, de 0^{gr},382 d'urine et 24 grammes d'excréments solides.

« Il est impossible d'observer un régime plus régulier, plus favorable à un bon entretien ; et en effet, l'animal qui a précédemment

pris un embonpoint sensible, change à peine de poids dans cette période.

« Si maintenant on interroge les sécrétions, on trouve les nombres suivants pour l'azote.

I. Urine du 10 et du 11 mai; résultat précédemment indiqué; double analyse.

1°	Azote pour 1000 grammes d'urine. .	2^{gr},60
2°	» » » . .	2 ,61

II. Urine du 12 et du 13 mai.

Azote pour 1000 grammes d'urine. . . . 5 ,24

III. Urine du 14 et du 15; résultat précédemment indiqué; double analyse.

1°	Azote pour 1000 grammes d'urine.	3^{gr},01
2°	» » » . .	3 ,06

Excréments du 12 mai.

Azote pour 1000 grammes. . . . . 11 ,90

« Je ne veux plus chercher ici aucune évaluation du mouvement physiologique de l'azote.

« Malgré mon désir sincère d'aboutir à un résultat positif, j'arrive à la conviction que la marche expérimentale que j'ai suivie, et que d'autres observateurs très-estimables ont également prise, est d'une infidélité complète.

« Récapitulons en effet: Des urines émises à la suite du régime le plus régulier, et recueillies à des époques rapprochées, donnent pour trois périodes de deux jours chacune, des chiffres d'azote qui diffèrent comme 2,6; 3,6 et 5,24; c'est-à-dire, que pour la troisième expérience de nutrition, que je pouvais croire cette fois irréprochable, les variations constatées dans la composition de l'urine ne sont pas moins fortes que celles qui ont affecté les expériences 1 et 2.

« Cette inconstance de composition dans les produits de secrétion doit être mise en regard de celle que révèle l'analyse des aliments, du chou par exemple, et mieux encore de la carotte, dans laquelle on voit le poids de l'azote se traduire par les nombres 1,5; 0,41 et 1,99.

« N'oublions pas, enfin, que l'évaporation de l'urine dissipe l'azote, et le tableau des erreurs où l'on s'égare en suivant cette voie d'observation me paraît suffisamment tracé.

« Sans doute, dans quelques espèces animales, telles que les granivores, on conçoit que le problème est moins complexe : leur régime se simplifiera facilement et se réduira plusieurs jours de suite à un seul aliment ; mais l'étude des oscillations de l'azote appliquée à une seule classe animale et à un régime spécial perdra toute sa valeur pour la connaissance de la statique générale de l'atmosphère.

« En tout état de cause, il faut compter davantage avec la mobilité et les caprices de la vie, que nous qualifions ainsi, parce que ce sont des actes dont nous n'avons pas encore su divulguer les lois.

« Qu'on y réfléchisse, il n'y a jusqu'ici aucune raison physiologique de croire qu'après un mois, ou plus ou moins, d'une alimentation qui reste la même, les organes vont s'ouvrir comme un registre de comptoir, régler, au gré de l'observateur, l'azote de sortie sur l'azote d'entrée, et faire correspondre l'élimination de chaque jour ou de telle période de jours plus ou moins longue avec l'ingestion alimentaire du même laps de temps.

« On suppose généralement que ce premier problème a fourni sa démonstration par une sorte d'évidence rationnelle, tandis que ce n'est encore qu'une hypothèse gratuite.

De l'analyse de l'urine.

« J'ai donné dans cette seconde partie de mon travail un soin particulier au dosage de l'urée ; cette substance est, dans mon opinion, l'indice principal du mouvement d'oxydation qui porte sur les aliments azotés et sur les tissus protéiques de l'économie. Elle représente aussi la majeure partie de l'azote combiné qui s'échappe par les urines.

« La méthode d'analyse à laquelle je donne la préférence est aussi précise que rapide, et j'ai l'espoir qu'on en fera usage sans attendre l'application intégrale du système d'observation dont je trace les règles et dont j'ai décrit les moyens nouveaux, de concert avec MM. Regnault et Reiset. Les autres procédés analytiques que j'admets et que je fais concourir avec le dosage de l'urée à l'étude de

l'urine, sont aussi d'une exécution facile et surtout d'une précision certaine.

« Il faut que la chimie sorte de ces indications tardives souvent plus propres à fatiguer qu'à satisfaire la curiosité scientifique qui s'éveille déjà trop rarement dans l'esprit du médecin. On parlera sans doute du rapprochement qui se fait plus tard quand des cas analogues se représentent; mais ce rapprochement manque de fidélité et profite plutôt au malade à venir qu'au malade présent.

« Les divisions que j'ai introduites dans cette seconde partie, sont les suivantes :

« 1° Examen de la composition de l'urée et de son nitrate.

« 2° Comparaison critique des méthodes appliquées au dosage de l'urée.

« 3° Description de la méthode que j'emploie.

« 4° Résumé des résultats qu'elle procure.

« 5° Réunion des faits propres à éclairer sur la composition de l'urine.

« Je supprime tout ce qui est relatif à la 1re et à la 2e division de cette seconde partie de mon travail ; j'arrive de suite à la description de la méthode que j'emploie.

Dosage de l'urée par le nitrite acide de mercure.

« Lorsqu'on dissout le mercure métallique dans un excès d'acide nitrique du commerce ou d'acide pur à 4 équivalents et demi d'eau, on remarque qu'une assez grande quantité de nitrate se forme sans que le gaz nitreux ou le deutoxyde d'azote apparaissent : ce n'est que plus tard, en élevant assez fortement la température, que les produits nitreux se montrent en abondance et presque soudainement. Cela tient à ce que les nitrates de protoxyde et de bioxyde de mercure se dissolvent dans l'acide nitrique sans élimination d'acide nitreux, pourvu que la chaleur ne soit pas trop élevée.

« J'ai mis cette propriété à profit pour faire réagir l'acide nitreux sur l'urée. La réaction des nitrites mercureux et mercurique mélangés est aussi nette que si l'acide était libre. L'urée est entièrement convertie en azote et en acide carbonique.

« On compose la liqueur mercurielle en mélangeant équivalents

égaux de mercure métallique (soit 125^{gr},0) et d'acide nitrique à quatre équivalents d'eau et demi (soit 118^{gr},3), on agite doucement le mélange dans un ballon de verre et le mercure se dissout presque entièrement à froid. Il suffirait d'agiter fréquemm ent sur la fin de la réaction pour que tout le métal disparût, mais on peut aussi chauffer légèrement quand la dissolution paraît arrêtée. On ajoute deux volumes d'eau distillée à la liqueur mercurielle qui possède ainsi une grande stabilité. Au bout d'une année même elle conserve tout son acide nitreux. Il se fait avec le temps un dépôt cristallin qui ne change rien à la qualité de la liqueur acide.

« La réaction du nitrite sur l'urine commence à froid et marche doucement et régulièrement ; la chaleur accélère beaucoup le dégagement d'azote et d'acide carbonique.

« C'est l'acide carbonique que l'on recueille et que l'on dose dans un appareil dont j'ai donné le dessin depuis deux ans (*Traité de chimie organique*, tome II, page 479) et que je vais décrire ici.

« Le ballon B dans lequel s'accomplit la réaction du nitrite acide sur l'urée de l'urine a une capacité de 120 à 150 centimètres cubes ; il communique d'un côté :

« 1° Avec le bouchon *m* qui ferme très-exactement ;

« 2° Avec le robinet *a*, uni aux deux tubes qui le touchent par les ligatures de caoutchouc *l l* que fortifie une enveloppe de fort clinquant ;

« 3° Avec le tube A rempli de lessive potassique jusqu'en *g g*, et de potasse en morceaux de *g'* en *g'*.

« D'un autre côté :

« 1° Avec les tnbes C et C' remplis de ponce sulfurique ; le premier tube C' contient un petit tube *h* où se condensent en partie l'eau et l'acide nitrique qui s'échappent du ballon B ;

« 2° Avec D, tube de Liebig garni de lessive potassique ;

« 3° Avec E, tube rempli de morceaux de potasse dans la branche qui communique avec le tube à boules D, et de ponce sulfurique dans l'autre branche. La ponce sulfurique et la potasse sont séparées par de l'amiante en *k* ;

« 4° Avec F, tube à ponce sulfurique ;

« 5° Avec un flacon aspirateur O tritubulé d'une capacité de 4 à 6 litres : ce flacon aspirateur est muni :

« D'un tube à siphon *p*, lequel porte un robinet *b* destiné à l'écoulement de l'eau ;

« Le siphon se continue par un tube *c* qui augmente la force d'aspiration de l'appareil ;

« La tubulure moyenne peut être formée par un bouchon unique ou mieux par un bouchon que traverse un tube de verre bien mastiqué ; ce dernier tube ouvert à ses deux bouts porte un petit bouchon de liége *f* qui ferme très-exactement : c'est par là que s'introduit l'eau du flacon O.

« On remarque en outre plusieurs ligatures de caoutchouc *l l l*.

« L'appareil étant disposé, on introduit dans le ballon *b* à l'aide d'une pipette, de 40 à 45 centimètres cubes de la liqueur nitro-mercurielle ; on verse par-dessus 16 à 20 grammes d'urine ; on lave le col du ballon avec 15 à 20 centimètres cubes d'eau distillée : on remue de manière à mélanger doucement, et tout aussitôt le ballon B est adapté solidement au bouchon *m* : le robinet *a* reste fermé et le robinet *b* est ouvert. L'acide carbonique et l'azote se dégagent régulièrement et constamment pendant sept à huit minutes, et lorsque leur formation se ralentit, on chauffe le ballon B avec une lampe à alcool, on ménage d'abord l'action de la chaleur pour que le dégagement gazeux continue à se faire avec lenteur et régularité : on termine en soulevant un instant le liquide par une véritable ébullition : à ce moment la réaction est terminée. On ferme le robinet *b* et l'on fait rentrer l'air très-doucement par le robinet *a*. Dès que l'air a rempli de nouveau l'appareil, on laisse écouler par un filet très-mince toute l'eau du flacon O en ouvrant un peu le robinet *b*.

« La rentrée de l'air dans le ballon B développe une faible teinte nitreuse ; c'est l'indice d'un excès de liqueur mercurielle, excès qui ne nuit point et qui, loin de là, est nécessaire à une bonne opération. Ce gaz nitreux est entièrement fixé sur la ponce sulfurique du tube C qui s'en charge ainsi de proche en proche, sans cesser d'agir encore, après une centaine d'opérations.

« Les tubes D et E ont été pesés avant et après l'opération ; leur augmentation de poids représente une absorption d'acide carbonique ; le poids de l'acide carbonique obtenu, multiplié par 1,371, exprime le poids d'urée que contient l'urine introduite dans le ballon B.

« On rapporte ensuite le poids d'urée obtenu à 1000 grammes d'urine.

« La première épreuve de l'appareil que je viens de décrire a consisté à introduire dans le ballon où a réagi la liqueur mercurielle, un poids connu d'urée et de nitrate d'urée.

« 1re expérience ; 0gr,492 d'urée pure ayant fourni par la combustion 73,20 pour 100 d'acide carbonique, ont été dissous dans trente grammes d'eau et additionnés de liqueur nitro-mercurielle.

« Le poids d'acide carbonique obtenu a été de

0gr,358, soit.................. 72,76 p. 100.

« Le calcul indique.................... 73,33

« 2e expérience ; 0gr,327 de nitrate d'urée artificielle ont fourni :

En acide carbonique...... 0,2965, soit 35,85 p. 100.

« 3e expérience. Même nitrate d'urée que ci-dessus :

Substance employée....... 0,7350
Acide carbonique obtenu.. 0,280 soit 35,660 p. 100.

« 4e expérience. Nitrate d'urée naturelle :

Substance employée...... 0,8680
Acide carbonique obtenu.. 0,3120 soit 35,92, p. 100.

« Une autre épreuve non moins importante consistait à ajouter à de l'urine, dont je connaissais la composition en urée, certaines substances qui accompagnent l'urée, soit dans l'état normal, soit dans l'état pathologique. Si la liqueur nitro-mercurielle les convertissait en tout ou en partie en acide carbonique, celui-ci s'ajoutait nécessairement à l'acide carbonique provenant de l'urée et troublait tous les résultats de l'opération. C'est ainsi que j'ai ajouté les acides urique, hippurique, oxalique, acétique et lactique, du sucre de diabétique, de la matière propre et de la matière colorante de la bile.

« De l'urine d'adulte a été recueillie quelques heures après le repas : deux dosages consécutifs de l'urée ont fourni pour 1 kilogramme d'urine.

1° 22gr,17 d'urée.
2° 22 ,68 »

« La même urine a fourni :

		Urée pour 1000 gram.
Après addition d'acide urique....	0gr,078	22gr,48
Après addition d'acide urique, la quantité de liqueur nitro-mercurielle étant double de la précédente....................	0 ,143	22 ,77
Après addition d'acide hippurique.	0 ,127	22 ,13
Après addition d'acide oxalique...	0 ,210	22 ,46
Après addition de sucre de diabétique......................	0 ,135	22 ,79
Après addition de matière colorante de la bile.	0 ,047	22 ,82
Après addition d'acide bilique....	0 ,129	22 ,31
Après addition d'acide acétique très-fort......................	0 ,227	22 ,58
Après addition d'acide lactique sirupeux......................	0 ,213	22 ,34

« Pour apprécier l'influence de l'albumine, j'ai eu recours à un artifice particulier : l'urine d'un albuminurique a été introduite dans l'appareil, et son urée a été déterminée ; dans un second dosage, l'albumine a été coagulée à chaud, puis séparée par filtration, avant que l'urine fût mise au contact de la liqueur nitro-mercurielle ; dans un troisième dosage, l'albumine a été coagulée à chaud, additionnée d'acide nitrique et séparée aussi du coagulum par filtration :

	Urée pour 1000 gram.
1er dosage. Urine albuminurique intacte.....	15gr,08
2e dosage. Même urine. L'albumine est coagulée par la chaleur, puis séparée par la filtration............................	14 ,94
3e dosage. Même urine, coagulée par la chaleur, séparée du coagulum et chauffée quelques instants avec un peu d'acide nitrique qui doit chasser l'acide carbonique des carbonates dont je soupçonnais l'existence, l'urine étant alcaline.......	15 ,62

« Il est évident que la présence ou l'absence de l'albumine permettent à la réaction de suivre sa marche habituelle sans y introduire de complication.

« On peut remarquer en outre que dans cette urine albumineuse, la réaction alcaline n'était pasdue aux carbonates de soude ou de potasse.

« Si l'urine de l'homme contenait du bicarbonate de chaux, ainsi que j'ai eu lieu de l'observer dans trois cas remarquables, il faudrait faire bouillir un instant l'urine introduite dans le petit ballon d'analyse, avec un peu d'acide nitrique.

« C'est ainsi que j'ai constamment agi avec l'urine de lapin et de cheval où la présence du bicarbonate de chaux est la règle.

« Je me suis encore assuré dans plusieurs analyses qu'on augmentait sans inconvénients la quantité de liqueur nitro-mercurielle ; une proportion double et triple n'altère pas le chiffre d'urée. Il y aurait au contraire, comme cela se conçoit, un dosage incorrect si la quantité de réactif était insuffisante.

« Enfin je dois déclarer que le nitrite acide de mercure n'est pas entièrement dénué d'action sur les substances que j'ai introduites dans l'urine : l'acide hippurique à la longue donnerait sans doute de l'acide carbonique ; il en serait de même du sucre, de l'acide oxalique et peut-être de toutes les autres, mais c'est le propre de l'urée de se détruire complétement, même à froid, par ce réactif, et de disparaître si rapidement lorsqu'on chauffe que cette métamorphose est terminée avant qu'aucune autre ait commencé.

Résultats que donne le dosage de l'urée par le nitrite acide de mercure.

« Dans les nombres que je vais inscrire, au sujet des dosages de l'urée, je me suis proposé d'en suivre les variations dans les conditions d'observation les plus simples à concevoir :

« *Une urine étant donnée, combien contient-elle d'urée?*

« C'était une manière d'éprouver de nouveau la méthode en l'appliquant aux urines les plus diverses, prises, soit dans plusieurs classes animales, soit dans des états de santé et de maladie aussi différents que possible. J'ai groupé ces résultats en quatre séries : dans la première, j'examine plusieurs jours de suite des urines d'adultes jouissant d'une bonne santé ; dans la deuxième je multiplie les sujets d'observation, en recueillant les urines çà et là sur des sujets tantôt sains, tantôt atteints d'affections chroniques ou légères ; dans la troisième se placent les urines pathologiques, et dans la quatrième, les urines animales.

1re SÉRIE. — *Urines d'adultes en bonne santé.*

« Cette première série d'analyses, exécutées toutes sur le même sujet, fournit plusieurs remarques :

« 1° Les variations de l'urée rapportées à 1000 grammes d'urines sont énormes ; elles oscillent de 4 grammes à 29^gr^,72 pour 1000 grammes d'urine.

« 2° La méthode de dosage par le nitrite de mercure, comparée à celle de M. Lecanu, a donné dans un cas des résultats assez rapprochés.

Par le nitrite.	Par la méthode de M. Lecanu.
27^gr^,27	23^gr^,97

Dans un autre cas, des résultats extrêmement divergents :

24^gr^,73	16^gr^,00

« 3° *Dans toutes les déterminations d'urée qui ont été accompagnées de la détermination de la densité, on constate un rapport empirique fort bizarre : le second et le troisième chiffre décimal de la densité comptés ensemble expriment assez exactement la quantité d'urée que contiennent* 1000 *grammes d'urine ;* je remets tous ces nombres en face l'un de l'autre sans en retrancher un seul.

Densité de l'urine à + 15°	Urée contenue dans 1000 gr. de la même urine.
1,0046	4,20
1,0092	9,88
1,8080	6,78
1,0308	29,72
1,0277	28,05
1,0254	23,19
1,0145	11,99
1,0130	12,81
1,0070	7,11

« Cette relation numérique étendue à des analyses ultérieures suggérera des réflexions importantes.

« B. Autre sujet, âgé de vingt-sept ans, taille moyenne ; cheveux noirs, constitution robuste.

« Chez ce sujet la proportion d'urée contenue dans 1000 grammes d'urine varie de 13^gr^,95 à 21^gr^,36.

« Les relations qui s'observent entre l'urée et la densité se reproduisent avec la même constance que chez le sujet A. Ainsi :

Densité de l'urine.	Urée pour 1000 gr. d'urine.
1,0210	21,36
1,0188	17,40
1,0140	13,95
1,0212	19,89
1,0215	19,30
1,0225	22,59

« C. Autre sujet âgé de vingt-quatre ans, blond, d'une taille au-dessus de la moyenne ; régime substantiel.

« Chez ce 3e sujet C les proportions d'urée sont comprises entre 18gr,05 pour 1000 grammes d'urine et 38gr,36.

« Les variations sont à peu près de même étendue que chez le sujet B ; mais la proportion d'urée se montre très-supérieure.

« Quant aux relations entre la densité et l'urée, elles sont moins régulièrement accusées, mais elles n'en existent pas moins, ainsi qu'on en peut juger par le rapprochement.

Densité.	Urée pour 1000 gr. d'urine.
1,0256	28,46
1,0258	25,58
1,0260	27,71
1,0225	20,76
1,0238	21,27
1,0291	29,83

2e SÉRIE. — *Sujets divers.*

« A côté de ces analyses faites avec continuité sur chaque sujet précédent, j'enregistrerai quelques analyses prises çà et là, et faites sur divers sujets dont la santé générale était quelquefois moins certaine, moins solide.

« Si nous exceptons un seul sujet dont la santé était irréprochable, et chez lequel la densité de l'urine 1,0281 et l'urée de 1000 grammes d'urine 27,89 sont dans un rapport satisfaisant, nous trouvons que, dans cette nouvelle série, la relation s'altère visiblement ; elle perd de sa constance et de sa précision, comme on le voit en rapprochant les nombres suivants :

Densité.	Urée pour 1000 gr. d'urine.
1,0272	21,79
1,0132	14,90
1,0270	22,89
1,0270	21,25
1,0250	28,58
1,0290	31,77
1,0230	23,44
1,0280	34,89
1,0180	23,22
1,0260	21,25
1,0210	25,08
1,0136	15,06
1,0230	29,42
1,0163	14,04

« Les urines d'enfant sont trop peu nombreuses pour qu'il soit permis d'en tirer aucune indication générale ; d'ailleurs cette relation entre l'urée et la densité est assez délicate pour subir des variations inattendues : un exercice immodéré, une veille prolongée, une sensation morale un peu vive, un écart de régime, et, à plus forte raison, les conditions d'âge et de sexe, y feront sans doute ressentir leur influence. Peut-être aussi aura-t-on lieu d'observer certains types d'individus qui se signaleront par une sécrétion particulière d'urée ou par un rapport exceptionnel entre l'urée et la densité.

3e SÉRIE. — *Urines pathologiques.*

« Je me borne à l'indication la plus succincte de la maladie ; je n'avais nullement pour objet de relever ici une observation médicale en y joignant les variations de l'urée ; c'est là un travail tout spécial, pour lequel celui-ci, je le répète, n'est que préparatoire.

« Ce tableau des urines pathologiques, dont je n'ai exclu aucune urine soumise à l'analyse, montre de la manière la plus manifeste que la maladie jette un désaccord profond entre les nombres de la densité et ceux de l'urée rapportée à 1000 grammes d'urine.

« C'est une perturbation constante dans la pneumonie, le rhumatisme, la variole, le diabète et dans deux cas graves d'œdèmes.

« Pour le rhumatisme et la variole, j'ai signalé comme une contre-épreuve deux cas où les malades revenus à la santé sont rentrés dans

la loi empirique de l'urée et de la densité. Dans deux cas sur cinq, la phthisie ne s'éloigne que médiocrement des relations numériques normales; ainsi j'ai noté 20 et 26 ; 19 et 16,2 : deux cas de fièvre typhoïde ne permettent aucune observation générale; enfin les quatre analyses d'ictère se distinguent en ce que la relation est faiblement troublée, s'exerce toujours dans le même sens; la densité est exprimée constamment par un chiffre plus fort que celui de l'urée.

« Il est probable qu'à côté du désaccord, qui est l'indice pathologique le plus général, se produiront certains groupes de maladies dont les variations s'exerceront dans un sens déterminé.

« Il est aussi facile de remarquer que, dans les cas franchement inflammatoires, la proportion d'urée s'élève notablement.

4e SÉRIE. — *Urines animales.*

« Les urines de lapin, de cheval et de chien présentent un désaccord très-prononcé entre le chiffre de la densité et celui de l'urée : pour l'urine de vache, la différence est moins sensible. La proportion d'urée est énorme dans l'urine du chien : des dosages d'azote que j'ai faits sur l'urine du chat, y indiquent également des quantités considérables d'urée; toutes les urines de carnassiers sont peut-être dans le même cas. Il est même naturel d'interpréter ainsi les résultats fournis par Hieronymi sur les urines du lion, du tigre, du léopard, de l'hyène, et de la panthère : l'extrait alcoolique qui représente dans ses analyses jusqu'à 140 grammes pour 1000 grammes d'urine devait consister principalement en urée; comme c'est aussi, en dépit de la diète la plus sévère, dans les phlegmasies aiguës de l'homme, qu'on observe la plus forte proportion d'urée, on est autorisé à dire que l'homme vit dans ces maladies de sa propre substance et se rapproche du régime des carnivores.

Faits divers relatifs à la composition et à l'analyse de l'urine.

« Jusqu'ici on n'avait découvert aucune relation intime entre les qualités de l'urine et sa densité.

« Quelques médecins n'avaient pas craint de déclarer que cette recherche était inutile et qu'on y perdrait son temps; ils s'étaient effrayés et désespérés en présence de la variabilité infinie de cette propriété dans les maladies différentes, dans une même maladie et chez le même individu bien portant.

« D'autres observateurs, séduits par la facilité et la précision avec

lesquelles on peut établir la densité de l'urine, éclairés d'ailleurs par elle dans quelques cas exceptionnels comme le diabète, avaient coutume de relever ce chiffre avec soin.

« Le rapport qui s'est révélé, dans le courant de ce travail, entre la densité et le chiffre de l'urée, change l'état de la question; je ne crains pas de faire de ces deux déterminations la base de tout examen méthodique de l'urine.

« Mais pour faire jaillir de ces deux signes toutes les conséquences utiles auxquelles ils peuvent conduire, il était important de les étudier en eux-mêmes. Il était aussi essentiel de les grouper avec d'autres signes qui en compléteraient l'expression et permettraient au médecin de pénétrer de plus en plus profondément dans la nature de l'urine, c'est-à-dire, dans la nature de la maladie.

« En réfléchissant aux analyses précédentes, j'étais amené à comprendre que l'urée dissoute dans l'eau en affectait la densité moins que les autres substances, et notamment moins que les sels minéraux, tels que le chlorure de sodium ou de potassium et le sulfate de potasse. J'en ai acquis très-facilement la démonstration expérimentale en dissolvant un poids connu d'urée dans une quantité d'eau déterminée, et en dissolvant d'autre part un poids semblable ou approchant de chlorure de sodium, ou de chlorure de potassium ou de sulfate de potasse, dans une même quantité d'eau. Voici ces densités comparatives:

Urée dissoute dans 1000 grammes d'eau à + 15°.

40gr,289,	densité de la solution	1,0104
20 ,180	»	1,0053
10 ,078	»	1,0016

Chlorure de sodium dissous dans 1000 grammes d'eau à + 15°.

40gr,311,	densité de la solution	1,0241
20 ,063	»	1,0119
10 ,031	»	1,0060

Sulfate de potasse dissous dans 1000 grammes d'eau à + 15°.

40gr,267,	densité de la solution	1,0297
20 ,087	»	1,0140
10 ,055	»	1,0071

« Ainsi une même quantité des sels précédents, communique à une

même quantité d'eau une densité double, triple et même, suivant la proportion, quadruple de celle que l'urée y introduit.

« L'urée élève donc très-peu, relativement aux autres sels, le chiffre de la densité de l'eau et par suite de l'urine. Voici maintenant quelques conclusions à tirer de cette nouvelle donnée :

« Si le dosage de l'urée fournit un chiffre beaucoup plus élevé que celui de la densité, l'urée devra constituer la plus forte partie des matériaux dissous dans l'urine. Si, au contraire, le dosage de l'urée donne un chiffre faible et que la densité soit forte, les autres matériaux dissous seront en grande abondance. Entre ces deux termes extrêmes, on comprend l'existence des termes intermédiaires, qui acquerront par d'autres preuves une valeur particulière.

« C'est, en effet, à la suite de ces indications, fournies par la densité et par l'urée, qu'on jugera nécessaire de pénétrer plus avant la connaissance de l'urine en recherchant :

« 1° Le poids des principes salins contenus dans l'urine ;

« 2° Le poids de la totalité de l'azote combiné ;

« 3° Le poids du résidu laissé par un poids déterminé d'urine ;

« 4° La proportion de carbone et d'hydrogène combinés (dans quelques cas rares).

« Je rappelle ici que tout l'azote qui s'élimine sous forme d'urée représente une combustion ultime des aliments azotés et des tissus protéiques de l'économie, probablement la combustion normale. Si de l'azote s'échappe sous un autre état de combinaison, combien n'importe-t-il pas de le découvrir ? La simple constatation de la présence de l'albumine a été une mine de faits précieux pour la médecine.

« Il y a tel sujet où j'ai trouvé ainsi que l'azote éliminé par les urines, appartenait pour les deux tiers à l'urée ; tel autre m'a fourni une quantité d'azote si considérable qu'elle était sensiblement double de celle qui pouvait être attribuée à la plus forte proportion d'urée.

« On a vu par la première partie de ce travail comment on pouvait connaître exactement le poids de l'azote combiné aux principes de l'urine, ainsi que le poids du carbone et de l'hydrogène.

« On arrivera, je n'en doute pas, à découvrir des cadres nosologiques où l'élimination abondante du carbone sous un état de combinaison particulier, où la perte de l'azote sous une forme qui ne sera ni l'urée, ni l'albumine, deviendront caractéristiques. Une fois la matière signalée, on substituera au dosage du carbone et de l'azote

des procédés plus expéditifs; mais c'est, à mon sens, par là qu'il faut commencer.

« Il est inutile que je revienne ici sur ces déterminations essentielles; pour la recherche des sels, je recommanderai particulièrement la méthode employée par M. Chambert (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 693).

« Quant au résidu total que laisse l'urine, on l'obtient en évaporant au bain-marie quinze à vingt grammes de ce liquide. On amène cette évaporation jusqu'à siccité, puis on laisse reposer une heure ou deux la petite capsule qui renferme le résidu, dans un appareil dessiccateur à acide sulfurique.

« En résumé, pour dévoiler vraiment l'essence pathologique d'une urine, recueillie à côté d'une observation médicale patiente et éclairée, il conviendrait d'introduire, dans son étude, la plupart des éléments suivants, et tous si faire se peut, savoir :

« 1° Examen microscopique;

« 2° Détermination de la densité à 15° degrés ou à une température voisine;

« 3° Dosage de l'urée;

« 4° Dosage de l'azote combiné;

« 5° Dosage du carbone et de l'hydrogène;

« 6° Poids du résidu total;

« 7° Poids des sels minéraux.

« A cet ensemble de moyens qu'il faudra se décider tôt ou tard, si l'on veut la lumière, à appliquer au moins une fois à chaque ordre de maladies, j'ajoute la recherche et dans quelques cas, le dosage de l'acide urique, de l'ammoniaque, de l'albumine, du sucre, de l'acide hippurique et du bicarbonate de chaux.

« On sera surpris de trouver dans cette nomenclature l'acide hippurique et le carbonate de chaux; je les signale parce qu'il m'est arrivé de les rencontrer l'un et l'autre à des doses très-élevées.

« Le bicarbonate de chaux, dans trois cas où je l'ai constaté chez l'homme, accompagnait des lésions profondes des centres nerveux; je le faisais déposer en portant l'urine à l'ébullition; celle-ci se trouble fortement, comme si elle contenait de l'albumine, mais elle diffère de l'urine albumineuse en ce que l'acide nitrique ne change rien à sa limpidité.

« Quant à l'acide hippurique, j'en ai retiré jusqu'à 9, 10 et 11 grammes d'un litre d'urine fraîche, mais sans que j'aie pu décou-

vrir jusqu'ici aucune relation entre sa présence et l'état du sujet ; il a même disparu de l'urine des malades qui me le fournissaient en aussi grande abondance, du jour au lendemain, sans changement dans le régime ni dans la maladie. Il suffit, quand l'urine de l'homme contient de grandes quantités d'acide hippurique, d'y ajouter $\frac{1}{20}$ environ de son volume d'acide hydrochlorique concentré et d'abandonner le mélange au repos. Au bout de 24 heures, l'urine se remplit de longs cristaux d'acide hippurique assez pur, quelquefois cependant coloré en rouge ou en brun.

« Du moment où j'avais fixé cette marche analytique à suivre, on demandera pourquoi je ne l'ai pas rigoureusement appliquée à l'urine de l'homme adulte, de l'enfant, de la femme, du vieillard, en notant toutes les circonstances du régime, de l'exercice, du tempérament ? Pourquoi de l'examen des urines normales je ne suis pas entré dans l'examen des urines pathologiques ? Sans doute ces recherches forment le complément nécessaire du travail que j'ai entrepris; mais je me contenterai de faire observer que, pour parfaire un pareil système de statique chimique, pour établir les variations habituelles de l'urine dans l'état de santé, il faudra plusieurs centaines d'analyses; il en faudra plusieurs milliers pour établir les variations essentielles que la maladie imprime à la sécrétion urinaire.

« Nous sommes loin du temps où l'urine de quelque adulte était prise comme type de toutes les autres.

« Le cachet des espèces animales supérieures et de l'homme en particulier réside en partie dans les nuances infinies qui s'attachent aux organes, aux fonctions, aux tissus, aux fluides. Le médecin qui compare incessamment l'homme à lui-même et aux autres hommes, a besoin plus que personne de noter ces nuances; indices fugaces et obscurs pour un observateur superficiel, mais qui se transforment en valeurs réelles et presque mathématiques, lorsque la science prend à cœur de les mettre en évidence.

« Dès que j'ai reconnu que l'étude de l'urine devait se développer en suivant cette échelle étendue, je me suis attaché surtout à créer la méthode de recherche.

« Si elle est acceptée, l'œuvre que j'indique sera promptement accomplie par les investigateurs éclairés et habiles qui se sont formés en grand nombre dans ces dernières années. Si je ne suis pas assez heureux pour faire entrer dans la voie que j'indique, je ne

désespère pas de retrouver des circonstances favorables à l'achèvement de mon travail.

« Les principaux résultats contenus dans le travail précédent, ayant été communiqués à l'Académie des sciences dans la séance du 19 novembre 1849, M. Payen en a fait l'objet de quelques remarques que je crois devoir reproduire, en y joignant ma réponse.

Remarques à l'occasion du Mémoire de M. Millon, par M. Payen; (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 605).

« M. Payen demande à l'Académie la permission de faire remarquer qu'une précaution, indiquée comme nouvelle dans la dernière séance, n'a pas été négligée dans les analyses qu'il a faites, soit seul, soit avec M. Boussingault, de diverses substances organiques azotées, considérées comme engrais des plantes ou comme aliments des animaux.

« Toutes les fois que ces substances pouvaient perdre, à la dessiccation, des principes azotés, elles furent analysées dans leur état normal, plus ou moins humide ou même liquide : seulement nous les avons presque toujours rapportées à leur équivalent sec ou supposé tel; nous avons, à cet égard, tenu compte, même du poids des matières volatiles, de l'ammoniaque, par exemple.

« Ainsi on trouve, *Annales de Chimie*, 1841, page 102 et 103, des analyses de l'engrais flamand, liquide, contenant pour 100, — 0,19 et 0,22 d'azote.

« Toutes les analyses d'urine, décrites dans le travail de M. Boussingault sur les herbivores, ont eu lieu sur le liquide normal absorbé par l'oxyde de cuivre.

« On voit, page 459, *Annales de Chimie*, 1842, que nous avons analysé les chrysalides de vers à soie à l'état normal et contenant 78 pour 100 d'eau.

« Si nous avons recommandé de dessécher les substances avant de les analyser, comme je l'ai rappelé pour les essais décrits dans mon *Précis de Chimie industrielle*, c'est que l'analyse en devient plus facile ou présente moins de chances d'accidents. On trouve dans ce dernier ouvrage, page 567, l'analyse de l'urine ammoniacale : le résultat correspondant au maximum d'azote (7,2 pour 1000) sur deux échantillons, montre qu'il ne doit y avoir aucune perte; dans la même page, on trouve l'analyse comparée du sang liquide

des chevaux épuisés (près de tomber d'inanition), plus pauvre en azote que le sang des animaux à l'état ordinaire, dans le rapport de 29,5 à 27,1 pour 1000.

« Ces observations ont pour but, non de réclamer une priorité, mais seulement de démontrer que nos analyses des matières azotées ne sont pas entachées de la cause d'erreur en question. »

« Dès que j'ai eu connaissance de la note de M. Payen, j'ai adressé au président de l'Académie des sciences la lettre suivante :

Réponse à M. Payen.

« Dans le n° 22 des *Comptes rendus* du 26 novembre 1849, M. Payen a présenté plusieurs remarques au sujet d'une communication que j'ai faite à l'Académie des sciences le lundi précédent.

« M. Payen assure qu'il a pris dans l'analyse des matières azotées les précautions que j'indique comme nouvelles, et que M. Boussingault en avait fait autant.

« Viennent ensuite plusieurs indications de travaux, qui établiraient une priorité très-ancienne, puisqu'elle remonterait à 1841.

« Ma première observation aura pour objet de rappeler qu'il ne s'agit pas simplement dans mes recherches du dosage de l'azote ; que j'y ai joint le dosage du carbone et de l'hydrogène, et que j'ai tâché de créer une méthode complète pour l'*analyse directe* de tous les éléments d'une substance organique quelle qu'elle fût, sans la faire passer jamais par une préparation capable d'en altérer la composition.

« Il faut bien rappeler cette direction générale de mon travail qui en marque la portée véritable et le caractère original.

« Quant au dosage de l'azote en particulier, dans les conditions que je viens d'indiquer, toute la note de M. Payen porte à induire que la propriété lui en revient, et je ne sais pourquoi il déclare en terminant, qu'il n'a pas du tout cette intention.

« Le premier renvoi de M. Payen est le suivant : *Annales de Chimie*, 1841, p. 102 et 103. — Il faut ajouter 3e série, t. III.

« Dans ce travail, relatif à l'analyse des engrais azotés, MM. Boussingault et Payen, sans parler le moindrement de leur procédé analytique, traitent spécialement de l'engrais flamand durant deux pages ; ils indiquent leurs soins pour obtenir ce produit à l'état normal ; puis, dans un tableau à dix colonnes, résumant toutes leurs

analyses, et qui n'a pas moins de cinq pages, ils écrivent dans la colonne des remarques, en regard de l'engrais flamand : « *analysé à l'état normal.* »

« Il n'y a pas une syllabe de plus. Il fallait la note que M. Payen publie neuf ans après, pour comprendre toute l'extension réservée à ces trois mots.

« Le deuxième renvoi se trouve : *Ann. de chim.*, 3[e] série, t. VI, p. 459. C'est un second mémoire sur les engrais. On y lit : « Quant « aux chrysalides (des vers à soie) elles ne représentent que cinq fois « leur poids du fumier de ferme, parce que nous les avons analysées « tout humides, telles qu'elles sortent des filatures de cocons. »

« Est-ce là l'indication d'analyser les matières liquides sans les évaporer, sous peine d'une perte d'azote? Cette pensée est si peu dans l'esprit des rédacteurs, qu'à la page suivante, ils donnent l'analyse de l'urine des pissoirs publics, sans songer à dire que l'évaporation a dû dissiper l'azote. Et cette fois l'urine est si bien desséchée qu'on a tenu compte des produits volatils! M. Payen, qui ne se préoccupe, assure-t-il, que de défendre ses résultats de toute cause d'erreur, a bien senti le reproche d'incorrection que mon travail pourrait faire peser sur le sien. Il veut défendre, dans la note à laquelle je réponds, cette analyse de l'urine desséchée, en déclarant que la quantité d'azote qu'il y a trouvée (7,2 pour 1000) *montre qu'il ne doit y avoir aucune perte.* J'ignore ce qui fait croire à M. Payen que l'urine d'homme recueillie dans les pissoirs ne doit pas contenir plus de 7,2 pour 1000. Vingt-trois dosages d'azote faits sur l'urine d'homme non desséchée, m'ont donné en moyenne 16,1 pour 1000. De sorte que ces résultats m'autorisent à penser que M. Payen, dans son analyse de l'urine, a perdu plus de la moitié de l'azote.

« Reste le *Précis de Chimie industrielle* auquel M. Payen engage à recourir, comme dernière preuve ; je n'ai pu y découvrir, au sujet de l'état dans lequel on doit analyser les matières azotées, que la phrase suivante, p. 563 : « pour doser l'azote on brûle une petite « quantité de matière *sèche.* » Cette phrase vient à la suite du mode de dessiccation à employer. Aucune restriction, aucun indice, dans l'ouvrage, des altérations que la dessiccation produit.

« Tels sont, dans ma conscience, les titres de M. Payen à la découverte de la méthode d'analyse organique directe, et du dosage exact de l'azote dans les matières molles ou liquides.

« Quant à M. Boussingault, j'ignore s'il est complice de cette phrase écrite par M. Payen :

« Toutes les analyses d'urine, décrites dans le travail de « M. Boussingault sur les herbivores, ont eu lieu sur le liquide « normal absorbé par l'oxyde de cuivre. »

« Jusqu'à ce que je sache bien certainement que M. Boussingault signe cette assertion, j'éviterai de le mêler davantage à la discussion. J'aurais déjà voulu faire ma réponse plus courte, de même que j'avais eu l'espoir de prévenir toute polémique, je suis bien aise de le rappeler, en évitant de citer des noms propres dans l'extrait du travail que j'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie, et que je terminais ainsi : « Je ne veux faire aucune critique ; « je signale seulement des difficultés qui ne se sont peut-être pas pré- « sentées dans les travaux estimables qu'on possède déjà sur la ma- « tière..... »

« Cette réponse n'a été insérée que par fragments dans les *Comptes rendus* de l'Académie : c'était cependant un devoir pour M. Boussingault, qui présidait alors la société, de permettre à la défense de se produire sans entraves, puisqu'il avait admis, sans remarque aucune, la réclamation mal fondée de M. Payen. M. Boussingault ne s'en est pas tenu là : il a fait suivre ma réponse mutilée, d'une note évasive, sans netteté, sans vérité, que M. Payen a corroborée d'une réplique nouvelle rédigée dans le même esprit que la première.

« Je ne pouvais manquer d'exprimer ma surprise à l'Académie des sciences : il m'était impossible de concevoir que le savant appelé à présider permît de retrancher un mot de la défense dans un débat où il figurait lui-même comme partie intéressée.

« Cette seconde lettre a été complétement rejetée : l'un des deux secrétaires perpétuels a cru protéger ses collègues MM. Payen et Boussingault, en déclarant mes poursuites peu convenables.

« Si ma dernière réclamation avait eu ce caractère, quel meilleur châtiment à lui infliger que de la livrer à la publicité. Je l'ai jugée si innocente que je n'en ai pas même gardé copie. Eh, d'ailleurs, ce sont les faits seuls qui intéressent ; ils resteront ; c'est là que trouveront la vérité ceux qui la désirent. Puissent MM. Payen et Boussingault n'avoir rien à redouter de cette recherche et n'être pas à leur tour jugés trop sévèrement ; je le désire pour l'honneur de la science. »

384. — Faits divers de chimie appliquée à la physiologie; par M. Bareswill (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 761).

L'auteur conclut de son travail :

1° Qu'il y a du sucre dans le blanc d'œuf de poule;

2° Que le blanc d'œuf est alcalin, et que l'alcalinité en est due au carbonate de soude;

3° Que le jaune d'œuf ne renferme que peu ou même point d'alcalis; que sa propriété émulsive, en tout cas, appartient non à l'alcali, mais à un produit analogue à celui du suc pancréatique;

4° Que le jaune d'œuf n'est pas acide, et qu'il le devient par suite d'une altération;

5° Que la réaction acide et les propriétés du suc gastrique sont dues aux acides organiques et non à l'acide chlorhydrique;

6° Que l'alcali et le sucre du blanc d'œuf peuvent disparaître, détruits l'un par l'autre dans l'expérience même de démonstration, et expliquer ainsi la divergence des résultats obtenus par la différence des méthodes;

7° Que l'altération de l'albumine de l'œuf et de toutes les matières analogues est d'autant plus rapide que ces matières sont plus diluées, et que la cause du plus ou moins de rapidité dans l'altération est due (toutes choses égales d'ailleurs) aux circonstances qui favorisent plus ou moins la dissolution du ferment.

385. — Mémoire sur la statique chimique du corps humain; par M. Barral (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXV, p. 129).

Nous avons présenté les résultats généraux (*Annuaire de Chimie*, 1849, p. 571) de statique chimique obtenus par M. Barral, en produisant l'extrait qu'il avait communiqué aux *Comptes rendus* de l'Académie. Depuis cette époque, l'œuvre importante de M. Barral a pris les dimensions d'un volume, qui a été en effet publié à part sous le titre de : *Statique chimique des animaux, appliquée spécialement à la question de l'emploi agricole du sel.* L'auteur a relevé avec un soin minutieux et un grand savoir toutes nos connaissances sur la présence et la proportion du sel dans les fluides et dans les tissus de l'économie ainsi que dans les espèces alimentaires. Il passe ensuite en revue tous les faits relatifs à l'emploi du sel, les expose et les discute. Nous nous bornerons à indiquer ici les résul-

tats qui appartiennent plus particulièrement à M. Barral, et qui sont devenus l'objet d'une communication spéciale faite à l'Académie des sciences.

386. — Expériences sur la statique chimique du mouton; par M. Barral (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 419).

« Nos expériences, dit M. Barral dans le résumé de son travail, ont été dirigées sur la race ovine de manière à indiquer quels effets sont produits par une alimentation salée. Pour cela un mouton, habitué à recevoir du sel, a été soumis à une première expérimentation d'une durée de cinq fois vingt-quatre heures, temps pendant lequel tous les aliments et toutes les évacuations ont été dosés et analysés. On lui donnait chaque jour 12 grammes de sel. Après ces cinq journées, le mouton a cessé de recevoir du sel durant dix jours. Au bout de ce temps, j'ai de nouveau dosé les aliments et recueilli les évacuations pendant quatre fois vingt-quatre heures. Immédiatement après, le mouton a reçu de nouveau du sel, et, après sept jours, au bout desquels il avait repris l'habitude du régime salé, j'ai fait une troisième expérience de quatre jours en donnant 8 grammes de chlorure de sodium par jour. L'analyse des urines des trois expériences a fait reconnaître ce fait remarquable, que le chlorure de sodium augmentait dans une forte proportion l'azote évacué par cette voie.

« Ainsi la matière organique sèche (cendres déduites) des urines contenait

	I.	II.	III.
Azote pour 100.......	24,51	9,83	17,47

« Ainsi encore les quantités moyennes d'azote rendu journellement par les urines, dans les trois cas, ont été

	I.	II.	III.
Azote rendu en un jour.	5gr,69	1gr,68	3gr,55

« L'excès d'azote obtenu dans les deux expériences I et III, où le mouton a reçu du chlorure de sodium d'assaisonnement, a fourni presque intégralement un excès d'urée correspondant, c'est ce qu'on voit par les chiffres suivants :

	I.	II.	III.
Urée pour 100 de matière organique sèche.	40,17	16,60	29,54
» rendue par jour moyen...........	9gr,42	2gr,84	6gr,03

« Il y a eu également une augmentation de la proportion d'acide urique rendu sous l'influence du régime salé, et d'une manière générale l'évacuation urinaire quotidienne est beaucoup augmentée, soit pour l'eau qui tient, lorsque l'expérience est suffisamment prolongée, presque tout le chlorure de sodium ingéré, soit pour la matière organique qui sort en même temps. »

387. — Recherches sur quelques-unes des causes du mouvement des liquides dans l'organisme animal; par M. Liebig (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXV, p. 367).

Ce mémoire renferme une série d'expériences qui ont pour objet de déterminer la loi du mélange de deux liquides séparés par une membrane; l'auteur s'est proposé pour but d'arriver, par voie expérimentale, à une expression plus juste des conditions dans lesquelles les vaisseaux sanguins et lymphatiques acquièrent toutes les propriétés d'un appareil d'absorption.

Tout en reconnaissant que l'endosmose joue un grand rôle comme agent actif du mouvement des liquides dans l'économie, M. Liebig admet que d'autres forces interviennent aussi comme causes de ce mouvement; et parmi ces forces, se trouvent en première ligne la transpiration et la pression atmosphérique.

Dès que les aliments ont été dissous par l'acte de la digestion, ils passent du tube digestif dans les vaisseaux sanguins qui les distribuent à leur tour dans toutes les parties du corps. Ce passage des aliments dissous de l'extérieur à l'intérieur de l'organisme dépend :

1° De la perméabilité de cette dissolution à travers les parois des vaisseaux;

2° De la pression atmosphérique;

3° De l'attraction moléculaire qu'ont les uns pour les autres les divers fluides du corps de l'animal.

Tous les liquides de l'économie ont l'eau pour véhicule, tous les solides à leur tour se laissent mouiller et traverser par ce liquide, qu'ils retiennent même avec une certaine force. Cette propriété, de se laisser mouiller par l'eau, s'étend à tous les liquides avec lesquels l'eau peut se mélanger, à toutes les dissolutions aqueuses par conséquent. Cette eau ou ces dissolutions se trouvent évidemment contenues dans les pores infiniment petits de nos tissus.

M. Chevreul a reconnu que les différents tendons, cartilages, ligaments, etc., contenaient toujours exactement la même quantité

d'eau. Une partie de cette eau peut être chassée mécaniquement par la pression. Des tendons frais perdent ainsi 37,6 pour 100 d'eau, les ligaments jaunes du rachis, 35 pour 100, et l'expérience présente ceci de curieux que les tendons ainsi comprimés sont transparents comme s'ils étaient desséchés.

La perméabilité des membranes varie suivant la nature des liquides; on peut mesurer cette perméabilité en remplissant de différents liquides la petite branche renflée A du tube AB. Cette petite branche est fermée par une membrane organique; on verse, dans la branche B, du mercure, et l'on s'arrête quand le liquide A commence à suinter au dehors. La perméabilité est ici en raison inverse de la hauteur de la colonne mercurielle B. On reconnaît ainsi que l'eau salée, l'huile, peuvent *filtrer* à travers une membrane telle que la vessie par exemple. La perméabilité dépend de l'épaisseur de la membrane, et de la nature chimique du liquide.

L'eau traverse une vessie de bœuf de $\frac{1}{10}$ de ligne d'épaisseur sous une pression de 12 pouces de mercure. Il faut 18 à 20 pouces de mercure pour faire passer à travers la même membrane une dissolution saturée de chlorure de sodium. Il faut 34 pouces pour l'huile et avec une colonne de 48 pouces, l'alcool ne passe pas. Voici encore quelques résultats fournis pour ces expériences.

Péritoine recouvrant la face supérieure d'un foie de bœuf ($\frac{1}{20}$ ligne d'épaisseur).

Eau............	8 à 10	pouces d'épaisseur
Solution saline....	12 à 16	»
Huile...........	22 à 24	»
Alcool..........	36 à 40	»

Cette expérience est très-remarquable en ce qu'elle fait voir que ce ne sont pas les liquides les plus fluides qui passent le plus facilement à travers les pores d'une membrane. Le contraire a lieu cependant quand il s'agit de tubes dont le diamètre est considérable; il est évident qu'une nouvelle force intervient ici. Peut-être serait-il plus logique de dire que cette force, qui est en raison directe de la petitesse des tubes, n'a d'effet sensible que lorsque le diamètre de ces tubes est au-dessous d'une certaine limite. On peut d'ailleurs faire un rapprochement exact de ces expériences avec les quantités relatives de liquide que ces membranes peuvent absorber : ainsi, 100 parties de vessie de bœuf desséchée absorbent en 24 heures :

Eau pure	268 vol.
Dissolution concentrée de sel marin (densité 1,204)................	133 »
Esprit-de-vin à 84 pour 100........	38 »
Huile extraite des os..............	17 »

Il résulte de ces recherches, qui ont été multipliées, que les membranes ne se laissent pas pénétrer également par tous les liquides, et il est à remarquer que, parmi ces liquides, l'eau est celui qui est le plus facilement absorbé. Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux que M. Chevreul avait obtenus pour les différents tissus de l'économie.

Les différents liquides peuvent se mélanger très-facilement dans l'intérieur même des membranes, et ce mélange explique le fait suivant ; un morceau de vessie saturé d'eau est saupoudré de sel marin ; immédiatement il perd de son poids, et l'on voit une partie de l'eau qu'il contenait, s'écouler à sa surface. On observe la même perte de poids quand on plonge la vessie saturée d'eau dans une solution saline ou dans l'alcool. Si l'on charge un endosmomètre d'eau salée et qu'on le plonge dans de l'eau pure, l'équilibre ne sera rétabli que lorsque le sel se sera répandu également dans les deux vases. Il est clair que pour que cette égale répartition se fasse, il faut qu'une certaine portion d'eau salée passe dans l'eau pure et réciproquement, ce que d'ailleurs on peut démontrer directement en se servant de liquides colorés. Ce double courant se fait inégalement de telle sorte que les niveaux respectifs des deux vases changent. Le courant le plus rapide est l'endosmose, l'autre plus faible est l'exosmose ; c'est ordinairement le liquide le plus dense qui augmente de volume ; le contraire a lieu cependant dans quelques cas.

Le mélange des liquides différents séparés par une membrane, ou simplement superposés, est l'effet d'une force particulière dont l'existence est démontrée par une multitude de faits. C'est elle qui s'oppose à ce que, dans une dissolution saline bien mélangée, les molécules de sels ne gagnent la partie inférieure du vase, c'est cette même force qui distribue également le charbon dans le fer doux qu'on veut changer en acier. L'agitation de deux liquides dans le but de les mélanger ne fait qu'augmenter les points de contact et par conséquent favoriser cette affinité. Cette étude du mélange de

liquides de nature différente est nécessaire pour expliquer la variation de volume de deux liquides séparés par une membrane. Le changement de volume lui-même peut s'expliquer si l'on admet que le pouvoir absorbant d'un corps solide ou la faculté d'un corps liquide de le mouiller est l'effet d'une attraction chimique.

Un même corps solide altère inégalement des liquides de composition différente. Les tubes capillaires dont est criblé un morceau de vessie, par exemple, se laisseront remplir plus facilement avec de l'eau qu'avec de l'alcool, et c'est ce qui explique pourquoi l'eau-de-vie contenue dans une vessie devient plus riche en alcool. Or, on sait que précisément il y a eu endosmose de l'eau avec l'alcool.

Magnus fait remarquer en outre que la viscosité doit jouer également un rôle dans ce phénomène. En effet, deux liquides séparés par un tube capillaire doivent se mélanger également. Mais si l'un de ces liquides est plus visqueux que l'autre, en un temps donné, il passera plus de ce dernier à travers un même tube capillaire, et par conséquent le liquide le plus visqueux devra augmenter de volume. Cependant il faut remarquer que si la viscosité joue un rôle dans le phénomène, ce rôle doit être secondaire, puisque, dans quelques cas, c'est le liquide le moins visqueux qui augmente : tel est le cas de l'eau et de l'alcool séparés par une vessie, l'endosmose en effet a lieu vers l'alcool (1).

Il est plus naturel de rechercher la cause de ce mouvement dans l'inégale affinité des deux liquides pour la membrane. Si, en effet, on plonge dans l'eau pure un morceau de vessie saturé d'huile, bientôt cette dernière est chassée et remplacée par l'eau. La même chose a lieu si la vessie au lieu d'être imbibée d'huile contient de l'eau salée. La faculté de transsudation doit donc être accélérée par le liquide qui mouille le mieux la membrane, et ce liquide, toutes choses égales d'ailleurs, doit traverser la membrane plus vite que l'autre dans le même temps.

Il est facile de se rendre compte au moyen de ces expériences d'une foule de phénomènes qui se passent dans l'organisme. Un homme, par exemple, peut boire 20 verres d'eau de puits de 10 en

(1) Dutrochet a découvert que lorsque l'endosmomètre est garni d'une feuille de caoutchouc, il y a endosmose de l'alcool vers l'eau, et, chose remarquable, une quantité notable d'eau passe dans l'alcool et forme l'exosmose. On sait que le caoutchouc est imperméable à l'eau.

10 minutes, il rend presque aussitôt une quantité d'urine équivalente ou à peu près. Si l'eau contient 0,75 ou 1 pour 100 de sel marin, il sera très-difficile de boire 3 à 4 verres de cette dissolution dont la composition du sang se rapproche. Si enfin la proportion de sel est plus forte, il y a une véritable purgation.

La force avec laquelle l'eau est retenue par une membrane peut être mesurée au moyen de l'appareil suivant. Le tube AB, dont l'extrémité renflée A est fermée par un morceau de vessie de bœuf, est rempli d'eau et renversé sur une cuve à mercure C. L'eau ne tarde pas à pénétrer dans la membrane, et une fois arrivée à la surface libre elle s'évapore. Le mercure monte dans le tube, et l'ascension s'arrête lorsque la hauteur de la colonne est égale à 12 pouces. Si, au contraire, le réservoir A seulement étant plein d'eau on remplit de mercure le reste de l'appareil, de l'air passe à travers la membrane, et le mercure descend jusqu'à ce qu'il ait atteint la hauteur de 12 pouces comme dans l'expérience précédente. On voit ici que l'évaporation est une véritable force et que l'ascension du mercure n'a d'autre limite que l'affinité de l'eau pour la membrane. Il suit de là que toutes les fois qu'une membrane est en contact avec un liquide par l'une de ses faces, tandis que l'autre est exposée à l'évaporation, cette évaporation a pour résultat de déterminer un mouvement du liquide vers la membrane, et ce mouvement a précisément la vitesse de l'évaporation elle-même.

Il est facile de voir que cette cause de mouvement doit jouer un grand rôle dans l'économie, vu l'étendue des membranes qui sont en contact avec le sang par l'une de leurs faces et exposées à l'air par l'autre. Les liquides du corps doivent donc se porter tous sur les surfaces où se fait une évaporation quelconque. On peut, de cette manière, s'expliquer physiquement le trouble porté dans l'économie par une évaporation trop prompte ou trop lente, le mouvement des liquides étant dans ces deux cas au-dessus ou au-dessous de l'état normal. Le mouvement dont nous parlons sera troublé si l'on vient à faire sortir de l'eau la tête ou le corps d'un poisson. Dans les deux cas, en effet, l'animal meurt sans changer de poids, c'est le courant qui se dirige de la partie immergée vers la partie exposée à l'air qui est cause de la mort.

Cette cause de mouvement joue également un très-grand rôle dans l'organisme végétal, et doit être considérée comme un des principaux agents de la circulation de la séve. Le courant doit, en effet,

se diriger de la partie en contact avec l'eau, c'est-à-dire de la racine vers la partie exposée à l'air, c'est-à-dire vers les feuilles. Il doit exister nécessairement un certain rapport entre l'absorption des racines d'une part et l'évaporation des feuilles de l'autre, pour que la plante se porte bien. Lorsque l'on vient à transplanter un arbre, le plus souvent on coupe nécessairement une partie de ses racines : il suit de là que l'évaporation devient prépondérante ; il faut donc retrancher une partie des feuilles pour rétablir l'équilibre, et c'est en effet ce que l'expérience a démontré être une bonne pratique (1).

Si une cause météorologique quelconque empêche l'évaporation, la circulation de la séve s'arrête, et, si cet état persiste, le végétal succombe. C'est à une cause semblable que Hales attribuait avec beaucoup de raison la moisissure des houblonnières. Peut-être est-ce cette même cause qui a déterminé, dans ces derniers temps, la maladie des pommes de terre. On a remarqué, en effet, que l'invasion de la maladie avait été déterminée par l'apparition de froid humide après les chaleurs. On a de plus remarqué que les pieds plantés sur des hauteurs, où l'air se renouvelle facilement, étaient préservés, tandis que les pieds ombragés périssaient. Il est donc démontré que l'humidité a été la cause du fléau, et si l'on vient à considérer combien il est important que la circulation de la séve ne rencontre pas d'obstacle, il devient assez probable que c'est de cette manière que l'humidité a déterminé cette maladie. On voit combien il serait important de s'assurer par des expériences précises si telle est la cause du mal. En effet, dans l'hypothèse où nous nous plaçons, la perte se bornerait aux années dont la température serait défavorable, tandis que si, comme le pensent quelques cultivateurs, la maladie était la suite de l'abâtardissement de l'espèce, le mal serait sans remède efficace, et nous serions exposés à perdre dans un avenir plus ou moins éloigné l'une de nos plus grandes ressources alimentaires.

388. — Sur la nutrition ; par M. Henneberg (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXIX, p. 336).

Les expériences dont nous avons à parler ont été entreprises dans le but de fixer l'influence relative des aliments azotés dans la nu-

(1) Hales, *Statique*.

trition. Elles ont été faites dans le domaine de Wasserleben dans la Saxe prussienne, avec des moutons mérinos qui fournissaient de 1 à 1 $\frac{1}{4}$ de kilogramme de laine lavée pour un poids vivant représenté par 35 kilogrammes.

Le 8 novembre 1848, on fit 6 lots avec 60 mérinos adultes et on s'arrangea de manière que les différents lots eussent, autant que possible, le même poids. Leur régime était le même et on eut soin de leur laisser de l'eau à discrétion. On ne leur administra pas de sel.

Les 6 lots reçurent par jour et par tête, 500 grammes de trèfle sec et 1000 grammes de paille de froment.

500 autres grammes de trèfle administrés au premier lot furent remplacés dans

Le 2e lot par 250 grammes de balle de froment et 1 kilogramme de pommes de terre blanches ;

Le 3e lot par 250 grammes de balle de froment et 1 kilogramme de betterave blanche de Silésie ;

Le 4e lot par 250 grammes de balle de froment et 1 kilogramme de chou-rave ;

Le 5e lot par 250 grammes de balle de froment et 1 kilogramme de betterave rouge (turneps);

Le 6e lot par 250 grammes de balle de froment et 1 kilogramme de betterave jaune.

Voici les résultats analytiques que l'auteur a obtenus :

	Eau.	Azote dans la substance anhydre.	Azote dans le foin.
Trèfle sec......	15,6 p. 100	2,22 p. 100	1,87 p. 100
Balle de froment.	12,9 »	0,78 »	0,68 »
Pomme de terre.	75,8 »	1,43 »	0,34 »
Betteraves......	83,0 »	1,36 »	0,23 »
Chou-rave.....	87,25 »	2,16 »	0,275 »
Turneps rouge..	83,9 »	1,13 »	0,18 »
» jaune..	87,6 »	1,23 »	0,15 »

M. Henneberg a admis que la paille de froment séchée à l'air renferme 5 pour 100 d'azote ; s'il hésite sur ce chiffre, c'est que les moutons recherchent de préférence les feuilles et les épis dans le fourrage qui leur est donné ; la paille de froment constituera donc en grande partie les résidus.

Voici ce que les 6 lots ont reçu durant 69 jours (du 8 novembre 1848 au 16 janvier 1849) :

		Livres de 500 grammes.	Azote.	Azote dans le fourrage perdu.	Total de l'azote.	Azote par jour et par tête, en loth (1 5 gr.).
1.	Trèfle...........	690	12,90			
	Balle...........	»	12,90	17,18	30,08	1,391
	Paille...........	856 ½	4,28			
2.	Trèfle...........	690	12,90			
	Balle...........	345	2,34			
	Pomme de terre..	1380	4,69	11,09	23,99	1,112
	Paille...........	813 ¼	4,06			
3.	Trèfle...........	690	12,90			
	Balle...........	345	2,34			
	Betterave.... ...	1380	3,17	9,55	22,45	1,041
	Paille...........	809	4,04			
4.	Trèfle...........	690	12,90			
	Balle...........	345	2,34			
	Chou-rave.......	1380	3,79	10,36	23,26	1,078
	Paille...........	847	4,23			
5.	Trèfle...........	690	12,90			
	Balle.......	345	2,34			
	Turneps rouge...	1380	2,48	9,24	22,14	1,027
	Paille...........	884	4,42			
6.	Trèfle...........	690	12,90			
	Balle...........	345	2,34			
	Turneps jaune...	1380	2,07	9,01	21,91	1,016
	Paille...........	919	4,60			

Les pesées ont fourni pour chaque lot les nombres ci-dessous :

Lots.	Fourrage.	8 novemb. 1848.	18 nov.	28 nov.	8 décemb.	18 déc. 1848.	16 janvier 1849.
I.	Trèfle........ ...	689	715½	724¾	724¾	718¾	726¼
II.	Pommes de terre.	688½	712¼	726	706¾	706	729
III.	Betteraves.......	688¼	693¾	707½	733	717	718
IV.	Choux-raves.....	686	716½	711¼	711	710¼	713¾
V.	Turneps rouge...	686¼	707¼	694¼	214½	717¼	717¼
VI.	» jaune...	687¼	709¼	737¼	740¼	719	733¾

La moyenne depuis le 18 novembre 1848 jusqu'au 16 janvier 1849 a été :

Pour le trèfle de........................ 722
» les pommes de terre................ 716
» les betteraves........................ 714

Pour les choux-raves	$712\frac{1}{2}$
» les turneps rouges	710
» » jaunes	$728\frac{1}{2}$

Sous le rapport de la laine, les quatre premiers lots ne différaient pas sensiblement ; tandis que la laine des n^{os} V et VI était de qualité inférieure. Le lot n° II, nourri avec des pommes de terre, avait la laine la plus tendre et la plus grasse, après elle venaient les n°s III et IV ; la laine du n° I est la moins grasse.

L'auteur se livre ensuite à une discussion qui le conduit aux conclusions suivantes :

1. Dans les aliments que l'on range dans le même groupe d'après leur composition chimique, le pouvoir nutritif est proportionnel à l'azote qu'ils renferment.

Voici quelques exemples de groupes tels que M. Henneberg les entend :

Foin.
Paille des légumineuses.
(*a*) Trèfle, luzerne, esparsette.
(*b*) Pois, vesces, lentilles, haricots.
Paille des céréales.
Tubercules.
Grains.

2. La proportionnalité en question cesse d'exister du moment que l'on passe du pouvoir nutritif de l'un des groupes à celui d'un autre, et l'équivalent déduit d'après un dosage d'azote doit être augmenté ou diminué à l'aide d'un coefficient fourni par l'expérience.

389. — Sur les rapports entre les aliments et les excrétions; par M. Jörgensen (*Archiv der Pharmacie,* t. CX, p. 316).

L'auteur a fait ses expériences avec un mouton ; il a déterminé la composition des aliments ingérés et des excréments rendus.

Les expériences ont duré un mois.

				Différence.
Azote dans les fourrages...	14,31	Azote dans les excréments...	13,27	1,04
Carbone » ...	355,12	Carbone » ...	201,4	153,72
Hydrogène » ...	39,34	Hydrogène » ...	37,76	1,58
Oxygène » ...	293,67	Oxygène » ...	147,26	146,41
Eau	1394,67	Eau	927,22	422,05
Substances inorganiques..	66,50	Substances inorganiques.....	76,34	9,84

On voit que le mouton a rendu plus de substance minérale qu'il

n'en a reçu; l'auteur attribue ce fait à ce que les aliments, qui ont servi à l'analyse, étaient plus purs et mieux privés de poussière que ceux qui furent administrés.

M. Jörgensen a retrouvé presque entièrement dans l'urine le chlore absorbé par les aliments.

Il y soupçonne aussi une grande quantité d'acide hippurique, et ce serait là, selon lui, la cause de la facile décomposition de l'urine de mouton et de la rapidité avec laquelle elle fournit de l'ammoniaque.

Le court extrait que nous avons sous les yeux ne permet pas de juger le mérite du travail de M. Jörgensen ; il ne permet, pas davantage, de dire s'il offre de l'analogie avec celui de M. Barral.

390. — Recherches sur le pouvoir moléculaire rotatoire de l'albumine du sang et des liquides organiques; par M. A. Becquerel (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 625).

L'auteur rappelle que M. Biot a signalé le premier le pouvoir rotatoire de l'albumine; M. Bouchardat est parvenu à le mesurer. Il y avait là un moyen d'évaluer rapidement la proportion d'albumine contenue dans le sang et dans divers liquides organiques; mais en même temps la coloration formée ou même l'opacité du sérum du sang apportaient des obstacles au service que rend l'appareil ordinaire de polarisation.

M. A. Becquerel est parvenu à vaincre ces obstacles ; il a construit un appareil polarisateur qu'il appelle *albuminimètre*, destiné à cet usage particulier. Les observations nombreuses qu'il a déjà faites à l'aide de cet instrument lui permettent déjà de déduire les conclusions suivantes :

1° L'albumine en dissolution dans le sérum du sang et dans un grand nombre de liquides organiques dévie à gauche le plan de polarisation d'un faisceau lumineux.

2° L'intensité de cette déviation est proportionnelle à la quantité d'albumine contenue dans ces liquides, et peut dès lors lui servir de mesure très-exacte et très-précise.

3° Le pouvoir moléculaire rotatoire de l'albumine dans les liquides qui n'ont pas été modifiés par des agents chimiques capables de les altérer, peut être évalué, d'après des expériences multipliées et en appliquant la formule de M. Biot, à 27° 36′. Chaque minute

correspond à $0^{gr},180$ d'albumine; chaque degré (60 minutes) à $10^{gr},800$ d'albumine. L'approximation étant, ainsi que nous l'avons dit, de quatre à cinq minutes, on court à peine le risque de se tromper de $\frac{1}{100}$, chance d'erreur qu'on serait loin d'éviter aussi bien dans l'analyse chimique de ces mêmes liquides.

4° Dans l'état physiologique, le sérum du sang humain contient une quantité d'albumine oscillant entre 75 à 85 sur 1000, et les moyennes 80, ce qui est indiqué par des déviations à gauche oscillant entre 7 et 8 degrés et en moyenne 7° 8′

5° Dans l'état pathologique, la quantité d'albumine du sérum oscille dans les limites normales, dans les cas suivants : les maladies légères ou de peu de durée ; les affections dans lesquelles l'alimentation est continuée ; les maladies d'une certaine gravité, mais à leur début ; enfin, un certain nombre d'affections chroniques dans lesquelles l'état général est assez satisfaisant.

6° La quantité d'albumine du sang augmente quelquefois, mais très-rarement : ces cas étant tout exceptionnels, on ne saurait, quant à présent, les rattacher à aucun principe général.

7° La quantité d'albumine du sang diminue fréquemment ; c'est ce qui a lieu à des degrés très-divers dans les cas suivants : Une alimentation insuffisante ou insuffisamment réparatrice ; les maladies chroniques débilitant les individus ; les affections dans lesquelles une diète prolongée est maintenue ; les maladies dans lesquelles ont lieu des évacuations sanguines, des pertes de liquides quelconques, des hydropisies ; les phlegmasies d'une certaine gravité, et en particulier les pneumonies, etc., etc.

Si nous examinons quelques groupes de maladies, nous trouvons pour résultats :

8° Dans la fièvre continue simple, l'albumine reste dans ses proportions habituelles.

9° Dans la pléthore, tantôt elle reste à l'état normal, tantôt elle diminue notablement.

10° Dans l'érysipèle de la face avec fièvre, l'albumine diminue un peu : la moyenne des chiffres est représentée par 6° 41′, $72^{gr},18$ albumine.

11° Dans la pneumonie, l'albumine, à peu près normale le premier ou le deuxième jour, diminue ensuite, et souvent dans une proportion considérable.

12° Dans la pleurésie aiguë, les mêmes modifications se produi-

sent, mais à un moindre degré. Il en est de même de la bronchite aiguë.

13° Dans les autres phlegmasies, c'est en général l'intensité et la gravité de la maladie, la diète absolue, l'époque à laquelle remonte le début qui règlent, en quelque sorte, la diminution de l'albumine.

14° Dans l'emphysème pulmonaire, l'albumine diminue lorsque surviennent les accès de dyspnée et de suffocation : la moyenne générale est 6° 31′ ou 70^{gr},38 albumine.

15° Dans les maladies du cœur, l'albumine du sérum varie peu tant qu'il ne se déclare pas d'hydropisie ; alors elle diminue, et souvent dans des proportions considérables ; la moyenne des maladies du cœur avec hydropisie est 6°21′ ou 68^{gr},76 d'albumine.

16° Dans la maladie de Bright, c'est la production des hydropisies, et non la perte de l'albumine par les urines, qui détermine la diminution des proportions de l'albumine du sang. Dans quatre cas de la maladie de Bright avec hydropisie, la moyenne a été 5°21′ ou 57^{gr},78 albumine.

17° Dans l'hémorrhagie et le ramollissement du cerveau, quelques faits encore peu nombreux autorisent à penser qu'il y a diminution de l'albumine du sérum.

18° La mesure directe de la déviation permet d'apprécier, avec une très-grande exactitude, la proportion d'albumine contenue dans tous les liquides pathologiques.

19° Dans plus de cent cinquante saignées et cinquante liquides pathologiques, nous n'avons jamais rencontré de sucre dont la présence ait pu modifier, d'une manière quelconque, les résultats de la polarisation.

391. — Note sur l'augmentation de la fibrine dans le sang par la chaleur ; par M. Marchal (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXIX, p. 212).

L'auteur a recueilli le premier et le quatrième quart d'une saignée dans des vases dont la température s'élevait de 55° à 60°, tandis que les deux quarts intermédiaires étaient reçus dans un vase refroidi par un mélange de glace et de sel marin ; puis la fibrine a été dosée de part et d'autre. Il en est résulté un accroissement dans le chiffre exprimant la proportion de fibrine là où la température était plus élevée. Toutefois cet accroissement est bien minime, puisqu'il a été dans six comparaisons successives de 24, 26, 25, 9, 37, 27 et

23 centigrammes, en rapportant le dosage à 1000 grammes de sang, c'est-à-dire que la différence n'a jamais atteint 4 dix-millièmes et a été dans une expérience au-dessous d'un dix-millième. Les mêmes nombres auraient pu être invoqués en toute autre circonstance, par M. Andral, par exemple, pour démontrer l'identité du chiffre de la fibrine dans le premier et le quatrième quart comparés aux deuxième et troisième; c'est-à-dire tout le contraire de ce que M. Marchal avance. En d'autres termes, pour que cette comparaison à laquelle s'attache M. Marchal acquière une signification, il faut : 1° que l'on sache jusqu'à quel point on peut répondre dans une analyse du dosage de la fibrine; 2° que l'on compare d'abord avec soin les deux portions d'une saignée ainsi fractionnée, en les recueillant alternativement l'une et l'autre dans les mêmes circonstances.

392. — Sur les fonctions des corpuscules rouges du sang; par M. Owen Rees (*Revue scientifique*, t. XXXVI, p. 249).

Les conclusions de ce travail ont été suffisamment indiquées dans le précédent *Annuaire de Chimie* (1849, p. 565). Le recueil auquel nous renvoyons contient en outre quelques remarques très-judicieuses de M. Marchand.

393. — Moyen pour constater la présence du chloroforme dans le sang; par M. Ragsky (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVI, p. 170).

Le chloroforme C^2HCl^3 se décompose, au rouge, en charbon qui se dépose, en acide chlorhydrique et en chlore. C'est sur cette propriété que M. Ragsky a basé son procédé.

Le sang qu'on veut examiner et dont il faut au moins 30 grammes, ne doit pas longtemps séjourner à l'air libre; il faut l'examiner de suite ou du moins le renfermer dans un flacon. Pour voir s'il contient du chloroforme, on l'introduit dans une fiole munie d'un tube recourbé. La partie horizontale de ce tube est légèrement étirée dans son milieu.

Dans l'extrémité inférieure du tube, on introduit une bonde de papier enduite d'empois d'amidon contenant un peu d'iodure de potassium. Quand tout est disposé, on place la fiole dans de l'eau bouillante et on chauffe au rouge la partie étirée du tube. Le chloroforme qui se volatilise se décompose en passant par la partie chauffée, et le chlore libre venant à réagir sur l'iodure de potassium

de l'empois met de l'iode en liberté, ce qu'on reconnaît à la couleur bleue produite.

M. Ragsky ajoute qu'il a fait des expériences sur du sang normal, afin de prouver que cette réaction n'a pas lieu quand on n'a pas fait respirer le chloroforme.

L'auteur prétend que d'après ce procédé on peut encore reconnaître $\frac{1}{100000}$ de chloroforme dans le sang.

M. Ragsky attribue les effets stupéfiants de l'éther et du chloroforme au déplacement de la vapeur d'eau par la vapeur de ces liquides; la tension de ces derniers est plus considérable que celle de l'eau, et du déplacement partiel de la vapeur d'eau résulterait une pression qui produirait précisément les effets stupéfiants reconnus.

Si c'est là la cause du phénomène de l'éthérisation, on peut se demander pourquoi l'éther, le chloroforme et quelques autres liquides sont les seuls à produire ces effets. On connaît encore beaucoup de liquides dont la vapeur possède une tension considérable et qui agissent d'une manière toute différente de celle que suppose la théorie mécanique de M. Ragsky.

394. — Sur quelques faits du domaine de la digestion; par M. Lehmann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVIII, p. 110).

M. Lehmann a entrepris un travail de longue haleine dans lequel il se propose d'examiner les trois questions que voici :

1° Quels sont les rapports numériques qui existent entre la pepsine, l'acide libre et l'eau qui constituent le suc gastrique, quand ce suc est arrivé au point où il peut modifier le plus de substance albuminoïde?

2° Les acides du suc gastrique agissent-ils dans la proportion de leurs équivalents ou leur action est-elle influencée par d'autres circonstances?

3° Dans quel rapport les substances albumineuses ou gélatineuses sont-elles les unes à l'égard des autres sous le point de vue de leur solubilité dans le suc gastrique?

Ce mémoire, dans lequel aucune de ces questions n'est complétement résolue, est très-volumineux; le fait principal qui en résulte, c'est que l'acide acétique et l'acide phosphorique possèdent un pouvoir digestif beaucoup moins considérable que les acides chlorhydrique ou lactique et que, chez ces deux derniers, ce pouvoir n'est pas en relation avec leurs équivalents.

Dans toutes ses expériences, l'auteur s'est servi d'un suc gastrique artificiel qu'il a préparé de la manière suivante : On enleva la membrane muqueuse de l'estomac d'un porc récemment mis à mort et on choisit spécialement la partie qui renferme les glandes gastriques; comme cette membrane renferme toujours un tissu sous-muqueux qui fournit, pendant la putréfaction, une quantité assez notable de substance gélatineuse, l'auteur fit d'abord digérer la membrane, pendant 2 heures dans l'eau distillée à la température ordinaire, ensuite il la racla avec un couteau émoussé, ce qui produisit une sorte d'écume visqueuse que l'on introduisit dans l'eau distillée où on la laissa pendant 2 ou 3 heures avec la précaution d'agiter fréquemment; au bout de ce temps on ajouta un peu d'acide libre et on plaça le mélange dans un *four à incubation* à 35 ou 38° centigrades. Au bout d'une heure environ, le liquide avait perdu de sa viscosité et n'était plus que légèrement troublé; il traversa facilement le filtre et devint ainsi parfaitement limpide; dans cet état, il était légèrement coloré en jaune et constituait le liquide qui fut employé comme *agent digestif*.

La composition de cet agent digestif fut déterminée de la manière suivante : Après s'être assuré de l'absence des sulfates alcalins et après avoir constaté que le liquide ne contenait que très-peu de phosphates, l'auteur neutralisa l'acide libre par de la baryte dont il élimina l'excès au moyen d'un courant d'acide carbonique; la baryte restée en dissolution fut dosée à l'état de sulfate et le résultat du dosage fit connaître, indirectement, la proportion d'acide libre contenu dans le liquide.

Restait à déterminer l'eau et la pepsine; c'était chose difficile, car, par la concentration, le liquide se décompose; l'acide chlorhydrique libre qu'il renferme attaque les substances organiques en présence desquelles il se trouve. Il fallait donc d'abord se débarrasser de l'acide libre; pour cela, l'auteur s'est arrêté à l'emploi du fer réduit de son oxyde par l'hydrogène et rendu moins oxydable par une forte calcination. Au liquide pesé on ajoutait une quantité de fer dont on connaissait le poids et on retrancha, du produit sec, le poids du fer ajouté et celui du chlore de l'acide libre.

L'auteur ne se dissimule pas le côté défectueux de ce procédé; si néanmoins il s'y arrête, « c'est, dit-il, que les résultats qu'il a fournis étaient plus concordants que par tout autre procédé. »

Le moyen qui lui a servi pour doser la pepsine, laisse également

à désirer; il a considéré comme pepsine tout ce qui se coagulait par l'ébullition du liquide.

Les sels furent dosés par les procédés usités; l'ammoniaque a été négligée.

Voici maintenant le parti que M. Lehmann tire du dosage de la pepsine. La différence entre la pepsine trouvée et la matière organique du résidu solide représente pour lui la *peptone,* c'est-à-dire la substance déjà digérée.

C'est avec ces données qu'il a commencé ses expériences qui furent, généralement, disposées de la manière suivante : A une quantité quelconque de suc gastrique de composition connue, on ajouta de la matière alimentaire, humide, et dans une telle proportion qu'on était sûr de l'avoir employée en excès; on plaça le mélange dans l'appareil à incubation à une température variant de 35 à 40° centigrades. Au bout de 8 à 72 heures, on en jeta un peu sur le filtre et on ajouta un peu de fer divisé au liquide; on fit évaporer au bain-marie et on fit sécher dans le vide sur l'acide sulfurique, à une température de 120° cent. Chaque dosage fut fait avec 5 à 14 grammes de liquide que M. Lehmann considère comme suc gastrique normal contenant de la peptone. On réitéra les dosages tant que le liquide prenait encore des substances solides; si la matière montrait des symptômes de putréfaction, on passait outre et on rejetait les résultats obtenus avec elle.

Pour éviter, autant que possible, que le liquide ne s'évaporât dans l'appareil, on le tint toujours renfermé dans un flacon bien bouché qu'on ne remplissait qu'incomplétement afin de se rapprocher autant que possible de ce qui se passe dans l'estomac, en laissant à la matière le contact d'un peu d'oxygène.

Le résidu solide fut encore dosé au moyen du fer.

Les aliments azotés qui ont été employés consistaient spécialement en albumine coagulée que l'on employa sous trois formes :

α Blanc d'œuf durci et divisé en petits morceaux; comme cette substance renferme des alcalis qui neutralisent une partie de l'acide libre et que la proportion de cet alcali est très-variable, on comprend que les résultats obtenus avec cette substance devraient également être entachés d'erreurs.

L'albumine β consiste dans de l'albumine α digérée préalablement pendant 24 heures à la température ordinaire avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis lavée à l'eau.

γ a été dépouillé des sels alcalins et, en partie, des sels terreux par le procédé suivant : On tritura avec de l'eau une portion d'albumine non coagulée, puis on ajouta une grande quantité d'eau, on filtra et on fit bouillir après avoir ajouté quelques gouttes d'acide acétique ; on lava ensuite le coagulum jusqu'à disparition de toute réaction acide.

La *fibrine* employée dans ces recherches a été extraite du sang de bœuf, en lavant le caillot réduit en petits morceaux ; bien desséchée, elle céda à l'éther 1,046 p. 100 de graisse et fournit 3,899 p. 100 de cendres.

La *caséine* fut préparée d'après le procédé de M. Rochleder et lavée avec de l'eau. Bien desséchée, elle renfermait 0,914 p. 100 de graisse ; par l'incinération elle laisse un résidu de 5,066 p. 100 de substances minérales. On eut soin de ne pas la dégraisser entièrement, et on fit de même avec les autres matières ; car en les dépouillant de toute leur matière grasse, on les réduisait à un état compacte qui s'opposait complétement à la réussite de l'expérience.

On fit aussi quelques essais avec de la *globuline* extraite du cristallin des yeux de veau, en lessivant par de l'eau le cristallin trituré, faisant bouillir le liquide avec de l'acide acétique et ajoutant ensuite un peu d'ammoniaque afin de favoriser la coagulation. Bien lavée et desséchée, la globuline, ainsi obtenue, contenait 0,497 p. 100 de graisse et 2,842 p. 100 de substances minérales.

Nous n'entrerons pas dans le détail des nombreuses expériences faites par M. Lehmann ; il suffira d'indiquer cette première série pour faire saisir entièrement la marche qu'il a suivie.

Première série d'expériences. — Le suc gastrique qui a servi dans cette série, et que l'auteur désigne par A, a été obtenu d'après le procédé décrit, il contient, sur 100 parties :

Pepsine	0,066
Peptone	1,186
Sels	0,541
Acide chlorhydrique	0,820
Eau	97,387

Ce suc fut divisé en deux portions, dont l'une fut additionnée d'albumine α, et l'autre de γ ; les analyses faites d'après la marche qui vient d'être décrite, établissent que le suc gastrique dissout près de deux fois plus d'albumine γ que d'albumine non dé-

pouillée des sels. Ce fait s'explique peut-être en ce que l'albumine est devenue plus insoluble en présence des phosphates terreux.

Voici les résultats de cette analyse.

100 parties du suc A ont dissous 2,548 d'α et 3,878 de γ.

385 grammes du suc A furent étendus de leur poids d'eau distillée; on obtint ainsi le suc Aa^2; traité comme le suc A, il a conduit aux résultats ci-après :

100 parties ont dissous 2,038 d'α et 2,668 de γ.

D'où l'on voit que la puissance digestive du suc a augmenté.

Troisième expérience. — On ajouta au suc A son volume d'eau et la moitié de son volume d'acide chlorhydrique, de sorte qu'il contenait autant d'eau et trois fois plus d'acide chlorhydrique que le suc Aa^2. Sa composition était donc celle-ci :

Pepsine	0,033
Peptone	0,593
Sels	0,270
Acide chlorhydrique	1,230
Eau	97,874

L'auteur désigne ce suc par $Aa^2C^{1\frac{1}{2}}$.

100 parties de ce suc ont dissous 3,20 p. 100 d'α et 5,062 p. 100 de γ.

En allongeant ce suc de son poids d'eau, on obtient le suc $Aa^4C^{1\frac{1}{2}}$ dont 100 parties dissolvent dans l'espace de 48 heures 2,332 parties d'α et 3,675 parties de γ.

Une nouvelle addition d'eau correspondant au poids du suc employé en fit le liquide $Aa^8C^{1\frac{1}{2}}$, dont 100 parties ont digéré 3,053 parties de α et 3,218 parties de γ.

100 parties d'un autre suc Aa^8C^3 préparé avec le suc précédent, auquel on ajouta un peu plus que la quantité d'acide chlorhydrique qu'il contenait déjà, ont digéré 3,177 portions d'α et 4,006 parties de γ.

En ajoutant au suc précédent trois fois son poids d'eau, on prépara le liquide désigné par $Aa^{32}C^3$ qui dissolvait 1,549 parties d'α et 1,722 parties de γ.

Le tableau ci-après facilitera le coup d'œil sur les résultats obtenus dans cette première série de recherches.

CHIFFRE de l'agent digestif.		ALBUMINE DIGÉRÉE. 100 parties de liquide ont dissous.	100 parties de pepsine.	100 parties d'acide chlorhydrique.	
A.	γ.	2,548	3860	311	Dans ce liquide, 100 parties de pepsine correspondent à 1 242 d'acide chlorhydrique.
	α.	3,878	5876	472	
Aa^2.	α.	2,038	6176	497	Mêmes rapports entre la pepsine et l'acide chlorhydrique.
	γ.	2,668	8085	651	
$Aa^2Cl\frac{1}{2}$.	α.	3,200	9697	260	100 parties de pepsine correspondent à 3 728 d'acide chlorhydrique; sur 100 parties d'acide chlorhydrique, ce suc contient 2,68 parties de pepsine.
	γ.	5,062	15340	412	
$Aa^4Cl\frac{1}{2}$.	α.	2,332	14133	379	Mêmes rapports entre la pepsine et l'acide chlorhydrique.
	γ.	3,675	22272	597	
$Aa^8Cl\frac{1}{2}$.	α.	3,053	37207	992	Mêmes rapports entre la pepsine et l'acide chlorhydrique.
	γ.	3,218	39245	1046	
Aa^8C^3.	α.	3,177	38744	506	Sur 100 parties de pepsine ce suc contient 7 658 parties d'acide chlorhydrique.
	γ.	4,006	48845	638	
$Aa^{32}C^3$.	α.	1,459	72950	929	Mêmes rapports entre la pepsine et l'acide chlorhydrique.
	α.	1,722	86100	1097	

On comprend que les nombres consignés dans les 3e et 4e colonnes, sont ceux de la 2e rapportés à 100 de pepsine ou à 100 d'acide chlorhydrique.

On voit dans ce tableau que l'acide chlorhydrique avec l'eau augmente le pouvoir dissolvant du suc gastrique artificiel qui a servi dans ces expériences. Ce fait semblerait corroborer, jusqu'à un certain point, l'opinion de certains physiologistes.

C'est cette considération qui a fait entreprendre la seconde série de recherches. On ajouta à de l'eau une quantité d'acide chlorhydrique, sulfurique ou lactique, et après y avoir placé l'albumine soit α soit γ, on exposa le tout à la température employée précédemment. Il s'est constamment dissous un peu d'albumine, et c'était à prévoir, mais néanmoins l'auteur considère les résultats comme négatifs. D'ailleurs la quantité d'albumine qui avait été dissoute au bout d'une heure n'augmente pas après 24 heures de contact; et la substance dissoute, la peptone, possédait des caractères tout autres que celle qui s'est dissoute sous l'influence de la pepsine; ainsi ces derniers ne se précipitent pas par les sels métalliques, les acides, les alcalis, le prussiate jaune, tandis que l'albumine dissoute par l'eau acidulée est précipitée par plusieurs de ces agents.

395. — **Recherches sur les usages du suc pancréatique dans la digestion**; par M. Cl. Bernard (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXV, p. 474). — **Même sujet**; par le même (*Gazette médicale*, 3e série, t. V, p. 216). — **Sur le suc pancréatique et le suc gastrique**; par M. Frerichs (*L'Institut*, n° 821, p. 309).

M. Bernard publie sur le suc pancréatique et sur son rôle dans la digestion, les expériences les plus nettes et les plus décisives. Ses procédés de vérification ne laissent rien à désirer; ses expériences sont dirigées dans un excellent esprit d'analyse, mais la définition chimique qu'il donne du suc pancréatique est imparfaite. On regrette de ne pas trouver dans ce travail la proportion des éléments solides qui composent le suc pancréatique, la proportion relative des principes minéraux et organiques, leur nature, etc. L'auteur paraît, en outre, préoccupé d'un point de vue exclusif qui consisterait à placer dans les produits de sécrétion du pancréas la matière essentielle à l'émulsion des graisses et des huiles. Sans doute la découverte d'un principe albuminoïde destiné à convertir l'amidon en lait, sans doute la découverte d'un autre principe analogue propre à fluidifier la fibrine et l'albumine coagulée et à rendre les deux sortes d'aliments assimilables, ont fait pressentir l'existence d'un troisième principe qui s'appliquant de même aux corps épais, leur permettait de s'émul-

sionner afin de pénétrer ensuite dans les vaisseaux absorbants. Il résulte en outre clairement des expériences de M. Bernard que cette propriété réside dans le suc pancréatique. Mais ce rôle est-il absolu comme l'auteur le pense? Le fluide pancréatique est-il destiné, à l'exclusion de tous les liquides intestinaux, à modifier d'une manière spéciale ou autrement à digérer les matières grasses? Il est rare que les faits physiologiques se laissent ainsi trancher. Les faits naturels ont plus de complexité ; ils se lient généralement par deux, trois et plusieurs propriétés essentielles aux phénomènes circonvoisins. Ne s'attacher qu'à une seule propriété pour la mettre en relief, c'est faire sans doute une démonstration d'école ordinairement utile et même nécessaire; mais un esprit plus philosophique et plus habitué à l'ensemble des lois de l'organisme, ne se laisse pas prendre à la démonstration et ne la donne en terminant que pour ce qu'elle vaut.

M. Bernard s'est arrêté au point de vue exclusif. Son travail a été l'objet de remarques en partie confirmatives, en partie critiques, communiquées par M. Wagner à la Société de Gœttingue. Nous donnerons d'abord l'exposition faite par M. Cl. Bernard ; c'est un modèle de clarté et de bonnes indications pratiques.

« *Au début de la digestion.* — Une très-grosse chienne de chasse épagneule, à jeun depuis douze heures et bien portante, fit à sept heures du matin un repas de viande assez copieux, après quoi elle but de l'eau. Presque aussitôt après que l'ingestion des aliments fut terminée, l'animal fut placé sur une table afin de lui extraire son suc pancréatique. Je suivis à cet effet le procédé au-dessus du rebord des côtes, une incision qui me permit d'amener au dehors le duodénum et une partie du pancréas. Le tissu du pancréas était d'une coloration rosée légère, et ses vaisseaux étaient modérément gonflés par le sang.

« Le duodénum était vide d'aliments, et aucun chylifère blanc n'y était visible. J'isolai, aussi rapidement que possible, le plus volumineux des deux conduits pancréatiques qui, chez le chien, s'ouvrent isolément et obliquement dans le duodénum à 2 centimètres environ plus bas que le canal cholédoque. Ce conduit, d'un blanc nacré et de la grosseur d'une forte plume de corbeau, était gonflé par du liquide. A chaque effort que faisait l'animal en criant, la quantité de liquide affluait plus considérable et le canal devenait plus distendu. J'ouvris alors le conduit pancréatique avec la pointe de ciseaux fins, et immé-

diatement il s'en écoula par grosses gouttes perlées du suc pancréatique incolore, limpide, offrant une consistance visqueuse et filante. En ouvrant le conduit du pancréas vers son insertion sur le duodénum, il s'écoula aussi un peu de sang par suite de la lésion de petits vaisseaux voisins. Mais ce qu'il y eut alors de remarquable, c'est que le suc pancréatique ne se mélangea pas avec le sang, et qu'il en resta isolé à la manière d'un liquide huileux ou d'une dissolution fortement gommée. J'introduisis alors dans le conduit pancréatique ouvert un petit tube d'argent de 3 millimètres de diamètre et de 15 centimètres de longueur que je fixai à l'aide d'un fil préalablement passé sous le conduit. Puis, ayant fait entrer dans l'abdomen le duodénum et le pancréas, je fermai la plaie par une suture en ayant soin de laisser sortir au dehors l'extrémité libre du tube d'argent, à l'aide duquel je devais recueillir le fluide pancréatique.

« En effet, presque immédiatement du liquide pancréatique s'écoula par le tube sous forme de grosses gouttes filantes limpides, se succédant avec plus de rapidité quand l'animal faisait un effort, et offrant une réaction très-alcaline au papier de tournesol.

« Après avoir constaté la réaction alcaline des premières gouttes du suc pancréatique, je fixai, pour les recueillir, une petite vessie de caoutchouc sur le tube; cette petite vessie avait été préalablement comprimée de manière à en chasser l'air et à faire aspiration sur le liquide par la tendance des parois de caoutchouc à reprendre leur forme arrondie. L'animal étant ensuite délié et remis en liberté, alla se coucher dans un coin du laboratoire, où il resta tranquille sans présenter aucun phénomène fâcheux. La petite vessie fut appliquée au tube à sept heures et demie du matin; je revins au laboratoire à une heure de l'après-midi (par conséquent cinq heures et demie après). Je trouvai le chien calme et toujours couché. Je détachai alors la petite vessie gonflée par du liquide, et je constatai qu'elle contenait 8 grammes 7 décigrammes de suc pancréatique limpide, incolore, onctueux, filant, et ramenant fortement au bleu le papier de tournesol rougi. Du liquide offrant les mêmes caractères s'écoulait toujours goutte à goutte par le tube sur lequel je replaçai la petite vessie de caoutchouc. A cinq heures du soir, je retirai de nouveau de la petite vessie 8 grammes juste de suc pancréatique bien alcalin et offrant les caractères précédemment indiqués.

« Le lendemain dans la matinée, deuxième jour de l'opération, le

suc pancréatique coulait en abondance et les gouttes se succédaient rapidement. J'obtins de la même manière, et dans l'espace d'une heure et quart 16 grammes de suc pancréatique, qui était évidemment modifié. Ce liquide, toujours fortement alcalin, était fluide comme de l'eau, et avait perdu toute la viscosité qu'il avait la veille; de plus il était légèrement opalescent, et laissait déposer un petit nuage tomenteux au fond du verre. Dans la soirée, le tube d'argent tomba avec la ligature. L'animal ne mangea rien, il ne fit que boire abondamment; il avait de la fièvre et la plaie était très-enflammée.

« Le troisième jour de l'opération, le chien but du lait. La plaie du ventre entra en suppuration, et au bout de huit à neuf jours, elle fut entièrement cicatrisée et le chien parfaitement guéri.

« L'expérience que je viens de rapporter fournit un exemple de la plus grande réussite possible. En effet, l'opération a été rapide; le pancréas n'a été attiré au dehors que dans une petite portion de son étendue, et il n'est pas resté exposé à l'air plus de cinq à six minutes, temps qu'il a été nécessaire pour trouver le conduit pancréatique, l'isoler, l'ouvrir et y fixer le tube d'argent. Le tissu du pancréas n'était que légèrement turgide; l'animal était au début de la digestion, et c'est dans cette condition que j'ai toujours pu obtenir les quantités les plus considérables de suc pancréatique.

« Nous avons recueilli, depuis sept heures et demie du matin jusqu'à cinq heures du soir 16 grammes 7 décigrammes de suc pancréatique, ce qui fait en moyenne presque 2 grammes par heure. Le lendemain, après le développement des symptômes inflammatoires de la plaie, nous avons obtenu 16 grammes du même fluide en une heure et un quart. La quantité de la sécrétion était donc considérablement accrue, mais le suc pancréatique offrait alors une très-grande fluidité et était profondément modifié dans ses propriétés physiologiques, ainsi que nous le verrons plus loin. »

« Expérience II. *En pleine digestion.*—Sur un gros chien très-vivace ayant fait un repas de viande quatre heures avant, et se trouvant en pleine digestion, j'ai attiré le pancréas au dehors de la même manière que dans l'expérience précédente; après quoi j'ai isolé son conduit sur lequel a été fixé un tube d'argent de 3 millimètres de diamètre. Le pancréas était gorgé de sang, ses vaisseaux étaient turgescents, et son tissu présentait une coloration rouge intense. Le duodénum contenait des aliments, et à sa surface rampaient des vaisseaux chylifères nombreux pleins de chyle blanc et homogène.

Les parties étaient rentrées dans l'abdomen, et, environ deux minutes après l'apposition du tube sur le conduit pancréatique, il s'en écoula une goutte de suc pancréatique, limpide, d'un aspect visqueux et gluant, et offrant au papier de tournesol une réaction alcaline très-marquée. Il coulait ainsi 2 ou 3 gouttes de fluide pancréatique par minute. J'appliquai à onze heures du matin la petite vessie de caoutchouc sur le tube d'argent, et je revins au laboratoire six heures après. Je retirai alors de la vessie 5 grammes de suc pancréatique limpide, visqueux, d'aspect gluant, et ramenant fortement au bleu le papier de tournesol rougi. Le lendemain (2e jour de l'opération) je pus recueillir dans la matinée environ 25 grammes de suc pancréatique.

« Mais ce suc du lendemain, plus abondant que celui de la veille, était devenu très-fluide, dépourvu de viscosité, légèrement opalin, et offrait toujours une réaction alcaline très-marquée au papier de tournesol. La plaie de l'abdomen était sensible et enflammée. Les jours suivants, ces symptômes disparurent, la plaie se cicatrisa, et le chien fut promptement guéri.

« Cette deuxième expérience a été faite rapidement et dans de bonnes conditions. Elle ne diffère de la première qu'en ce que l'animal était en pleine digestion, au lieu d'être au début. Si nous résumons les résultats obtenus, nous voyons : 1° que, dans cette expérience, pendant la digestion, le pancréas était turgide, gonflé de sang et comme érectile ; 2° que la quantité de suc pancréatique fournie a été moins abondante ; 3° que le lendemain, après le développement de l'inflammation dans la plaie, la sécrétion pancréatique a été augmentée, et que le suc devenu plus aqueux, était évidemment modifié.

« Exp. III. — *Pendant l'abstinence.* Sur un chien de taille moyenne et bien portant, à jeun depuis vingt-quatre heures, j'attirai au dehors une partie du pancréas par une petite plaie faite dans l'hypocondre droit. La première chose qui me frappa fut l'extrême pâleur du pancréas. Cet organe était comme exsangue, ses vaisseaux peu développés, et la couleur de son tissu se rapprochait de la blancheur du lait. Le canal pancréatique était vide et aplati : je l'incisai, rien ne s'en écoula ; j'y plaçai comme à l'ordinaire un petit tube d'argent ; après quoi je rentrai dans le ventre la portion du pancréas herniée, puis je fermai la plaie par une suture. J'observai pendant dix minutes et rien ne s'écoula par l'extrémité du tube

d'argent. Après ce temps, j'y fixai la petite vessie en caoutchouc. Trois heures après, je l'enlevai ; elle était vide, et à peine ses parois étaient humectées par des traces de suc pancréatique. Cependant une goutte de liquide s'étant formée au bout du tube, je pus nettement constater l'aspect gluant et filant et la réaction alcaline du fluide pancréatique. Pendant le reste de la journée, il ne s'écoula que quelques gouttes très-rares de suc pancréatique avec les caractères que je viens de signaler. Le lendemain soir (trente heures environ après l'opération), la sécrétion pancréatique était devenue excessivement abondante, et il s'écoulait avec rapidité par le tube d'argent des gouttes d'un liquide incolore, dépourvu de viscosité, fluide comme de l'eau, et offrant une réaction très-franchement alcaline au papier de tournesol. Je recueillis environ 18 grammes de ce suc pancréatique en une heure. Les bords de la plaie étaient tuméfiés et enflammés. Le lendemain, le tube d'argent tomba avec sa ligature, et quelques jours après, le chien était parfaitement guéri.

« Cette expérience qui a également été faite rapidement et dans de bonnes conditions, nous démontre que pendant l'abstinence le tissu du pancréas est blanc, exsangue, en même temps que son conduit est vide et aplati. La quantité de suc pancréatique qu'on peut recueillir à ce moment est excessivement faible et insuffisante pour les expérimentations. Le lendemain, lorsque l'inflammation de la plaie se fut manifestée, la sécrétion pancréatique devint très-active, mais ce suc n'avait pas ses caractères normaux et était altéré.

« Ainsi donc, dans des expériences faites dans des conditions expérimentales aussi bonnes que possible, il peut se faire qu'on obtienne des quantités variables de suc pancréatique, suivant que l'animal sera dans l'abstinence ou dans une période différente de la fonction digestive. Mais l'expérimentation mal faite peut également de son côté modifier la sécrétion pancréatique, comme on va le voir.

« Exp. IV et V. — *Irrégulièrement faites.* 1° Sur un chien de taille moyenne, vigoureux et très-indocile, étant en digestion, j'appliquai comme à l'ordinaire le tube d'argent au canal pancréatique, mais il y eut, au moment de l'issue du pancréas par la plaie, une hernie considérable des autres viscères abdominaux. La réduction en fut très-longue et très-difficile, à cause des efforts constants que l'animal faisait en se débattant. Il s'ensuivit que le pancréas et une partie des intestins restèrent pendant longtemps exposés à l'air, et que les organes se trouvèrent ensuite plus ou

moins malaxés avant d'arriver à les faire rentrer dans le ventre. Après cette opération laborieuse, le chien paraissait mal à son aise et il fut pris de vomissements. Rien ne coula par le tube d'argent, et la sécrétion pancréatique fut complétement suspendue pendant quatre ou cinq heures.

« Après ce temps, deux ou trois grammes d'un fluide alcalin, mais sans viscosité et légèrement trouble purent être obtenus : c'était du suc pancréatique altéré. Les jours suivants, le chien fut affecté d'une violente péritonite, dont cependant il ne mourut pas.

« 2° Sur un autre chien, également en digestion, l'incision dans l'hypocondre droit avait été faite trop petite, si bien que le pancréas et la portion du duodénum attirés au dehors furent comprimés et étranglés par le pourtour de la plaie. Par l'obstacle au retour du sang veineux ces organes deviennent rapidement turgides et violacés, et la recherche du conduit pancréatique fut par cela rendue plus longue et plus difficile. Ce qu'il y eut de particulier dans cette expérience, c'est qu'en ouvrant le canal pancréatique, il en sortit deux ou trois gouttes d'un suc qui était rougeâtre au lieu d'être incolore et limpide comme à l'ordinaire.

« Après avoir réduit les organes et cousu la plaie, il s'écoula par le tube d'argent en quatre heures environ, 1 gramme de suc pancréatique légèrement visqueux, alcalin, mais présentant toujours une coloration rougeâtre anormale. Le fluide pancréatique qui fut recueilli ensuite était devenu incolore et présentait à peu près ses caractères normaux, toutefois sa viscosité était moins grande. Tout le reste de l'expérience se passa comme à l'ordinaire et le chien guérit.

« Depuis deux ans, pour répéter mes expériences dans mes cours ou pour les montrer aux savants qui désiraient les voir, j'ai extrait du suc pancréatique sur 34 chiens. Toutefois, je me suis borné à rapporter les sept expériences qui précèdent, parce qu'elles résument à peu près toutes les circonstances de l'expérimentation nécessaires à connaître. Or, de ces expériences, il résulte que lorsqu'on voudra obtenir la plus grande quantité de suc pancréatique possible, il faudra prendre un chien au début de sa digestion. De plus, il faudra faire l'expérience avec célérité et laisser le pancréas exposé à l'air le moins longtemps possible. Dans ces conditions, la sécrétion du suc pancréatique n'est pas suspendue par l'opération, et la quantité qu'on peut en obtenir avant le développement des conditions

morbides ne m'a jamais paru dépasser 2 grammes par heure sur un gros chien. Cette quantité devient bien moindre si l'expérience est faite avec lenteur et dans de mauvaises conditions. Mais une autre circonstance bien importante à signaler, c'est que la sécrétion pancréatique augmente considérablement au moment où survient l'inflammation consécutive du pancréas. Quelquefois ce phénomène se manifeste peu de temps après l'opération, ou bien n'arrive que le lendemain ou même le surlendemain. Mais cette sécrétion altérée est, ainsi que nous le verrons, dépourvue des propriétés physiologiques du suc pancréatique normal.

« Il était donc bien important de pouvoir éviter ces difficultés et ces causes d'incertitude dans l'extraction du suc pancréatique. J'ai pensé pour cela à établir des fistules pancréatiques ; mais, pour arriver à ce but, j'ai rencontré des difficultés incroyables. Le canal pancréatique divisé se rétablit en quelques jours ; de sorte que, pour maintenir l'écoulement du liquide au dehors, il m'a fallu faire usage d'un appareil tout à fait spécial. J'ai pu assez facilement obtenir l'évacuation permanente du fluide pancréatique au dehors ; mais alors, quoique les animaux continuassent à manger, ils ne résistaient pas à la déperdition incessante du liquide pancréatique et ils mouraient, au bout de dix ou quinze jours, dans le marasme et dans l'amaigrissement le plus étonnant. En définitive, il me fallut arriver à construire un appareil combiné de telle sorte qu'on pût, à volonté, tirer le suc pancréatique et le rendre à l'animal hors le temps de l'expérimentation. J'ai finalement réussi après deux ans de patience ; mais comme cet appareil s'applique également au canal cholédoque, j'en donnerai la description ultérieurement, en m'occupant du rôle de la bile et du suc pancréatique réunis dans les phénomènes de la digestion.

Caractères physiques et chimiques du suc pancréatique.

« D'après ce qui a été établi précédemment, nous distinguerons deux sortes de suc pancréatique : 1° Le suc pancréatique normal, obtenu dans de bonnes conditions, avant que l'inflammation se soit emparée du pancréas, ou bien recueilli chez un chien qui possède une fistule pancréatique ancienne.

« 2° Le suc pancréatique morbide, qui est sécrété habituellement en grande abondance au moment où les symptômes de réaction in-

flammatoire se manifestent dans le pancréas et dans la plaie du ventre.

« Le suc pancréatique normal est un liquide incolore, limpide, visqueux et gluant, coulant lentement par grosses gouttes perlées ou sirupeuses, et devenant mousseux par l'agitation. Ce fluide est sans odeur caractéristique; placé sur la langue, il donne la sensation tactile d'un liquide visqueux; son goût a quelque chose de salé qui est très-analogue à la saveur du sérum du sang. J'ai constamment rencontré la réaction du suc pancréatique très-manifestement alcaline; je ne l'ai jamais, dans aucun cas, trouvée neutre ni acide.

« Le liquide pancréatique normal exposé à la chaleur se coagule en masse et se convertit en une matière concrète d'une grande blancheur. La coagulation est entière et complète, comme s'il s'agissait du blanc d'œuf. Tout devient solide, et il ne reste pas une seule goutte de liquide libre. Cette matière blanche du suc pancréatique est également précipitée par l'acide azotique ainsi que par l'acide sulfurique et par l'acide chlorhydrique concentré. Les sels métalliques, l'esprit de bois et l'alcool précipitent encore, d'une manière complète, la matière organique du suc pancréatique. Les acides acétique, lactique et chlorhydrique étendus ne coagulent pas le suc pancréatique. Les alcalis n'y produisent non plus aucun précipité, et ils redissolvent la matière organique quand elle a été préalablement coagulée par la chaleur, les acides ou l'alcool.

« En résumant ces caractères du suc pancréatique, il semble bien qu'on soit en droit d'en conclure, ainsi que cela a été déjà fait par M. Magendie, MM. Tiedemann et Gmelin, etc., que le fluide pancréatique se comporte à la manière des liquides albumineux. En effet, une matière soluble qui se coagule par la chaleur et les acides énergiques possède bien les caractères de l'albumine.

« Cependant il n'y a aucun rapport sous le point de vue physiologique, ainsi que nous le verrons, entre le suc pancréatique et un liquide albumineux. Or, comme je prouverai que c'est ce principe coagulable qui est le principe actif, j'arrive forcément à conclure que la matière du suc pancréatique n'est pas de l'albumine physiologiquement, quoiqu'elle en offre les caractères chimiques. Je dirai cependant que cette identité n'est pas complète; car j'ai pu trouver des caractères pour distinguer chimiquement la matière pancréatique de l'albumine; je me bornerai à citer le suivant : lorsque la matière du suc pancréatique a été coagulée par l'alcool, puis

desséchée, elle se redissout en totalité et avec facilité dans l'eau (1), tandis que l'albumine, traitée de la même manière, ne se redissout plus dans l'eau d'une façon appréciable.

« Le suc pancréatique morbide est un liquide de consistance aqueuse, dépourvu de viscosité, habituellement incolore, mais souvent opalescent, et quelquefois coloré en rougeâtre. Ce fluide présente une saveur salée et nauséeuse en même temps, sa réaction s'est toujours montrée alcaline, sa densité est moins grande. Traité par la chaleur et les acides il ne se coagule plus.

« La transformation du suc pancréatique normal en suc pancréatique morbide ne se fait pas brusquement, elle arrive au contraire d'une manière graduelle, de sorte qu'entre les caractères assignés au suc pancréatique normal et morbide on peut trouver beaucoup d'intermédiaires.

« Toutefois ces variations ne portent que sur la présence de la matière active coagulable, qui est très-abondante dans le premier suc pancréatique retiré après l'opération bien faite, tandis que la proportion de cette matière diminue progressivement à mesure qu'on s'éloigne de ce moment, et peut manquer complétement lorsque l'inflammation s'est emparée franchement du tissu pancréatique. A mesure que cette matière disparaît, le suc pancréatique devient de plus en plus aqueux et perd son activité.

« Tout cela peut encore se résumer en disant que le suc pancréatique est d'autant plus normal et plus actif qu'il se coagule davantage par la chaleur, et qu'il est d'autant plus inerte et plus altéré qu'il se coagule moins.

« Le suc pancréatique est sans contredit le plus altérable de tous les liquides de l'économie. Lorsqu'on expose du suc pancréatique normal à une température basse (5 à 10° + 0), il peut être conservé plusieurs jours, et alors on remarque que par l'abaissement de température la viscosité du liquide augmente et qu'il devient d'une consistance analogue à celle d'une gelée légère. Si, au contraire, on maintient le suc pancréatique à la température de 40 à 45°, il se modifie rapidement, et au bout de quelques heures il est complétement altéré, c'est-à-dire qu'il répand une odeur nauséeuse,

(1) « Et elle donne à l'eau la viscosité particulière du suc pancréatique et ses propriétés physiologiques, de sorte que c'est bien là la matière active du suc pancréatique. »

qu'il présente un dépôt nuageux, et perd la propriété de se coaguler par la chaleur. La réaction alcaline du liquide persiste toujours dans ces circonstances. Pendant les chaleurs de l'été, dans les temps orageux, cette altération du suc pancréatique s'opère quelquefois en très-peu d'instants : il faut alors bien avoir soin de maintenir au frais le suc pancréatique et l'animal qui le fournit, parce que l'altération du fluide aurait lieu dans la petite vessie de caoutchouc destinée à le recevoir et fixée à l'extrémité du tube d'argent. Le dépôt qui se produit au moment de l'altération du fluide pancréatique m'a présenté quelquefois un aspect soyeux particulier. J'ai toujours trouvé, dans ces cas, au microscope, une grande quantité de cristaux en aiguille, offrant les caractères des cristaux de margarine ou d'acide margarique.

« J'ai étudié le suc pancréatique sur les lapins, les chevaux et les oiseaux (poules et pigeons), et j'ai constaté que chez ces animaux le suc pancréatique, obtenu dans de bonnes conditions, était, comme chez le chien, un liquide incolore plus ou moins filant, à réaction très-nettement alcaline et se coagulant complétement par la chaleur.

« Maintenant que nous connaissons toutes les variations que peut éprouver le suc pancréatique, il deviendra facile pour tout le monde de trouver la cause des dissidences des auteurs sur la quantité de l'albumine contenue dans le suc pancréatique. Du reste, cette distinction du suc pancréatique en suc normal et suc morbide ou altéré n'est pas seulement une distinction utile pour étudier les propriétés physiques et chimiques de ce fluide ; mais cette distinction est surtout indispensable pour se rendre compte de ses propriétés physiologiques ou digestives, ce qui, à notre point de vue, est la chose la plus importante.

Propriétés physiologiques du suc pancréatique ; son action spéciale sur les matières grasses neutres, étudiée en dehors de l'animal.

« J'ai dit au commencement de ce mémoire que le suc pancréatique était destiné, à l'exclusion de tous les autres liquides intestinaux, à modifier d'une manière spéciale, ou, autrement dit, à digérer les matières grasses neutres qui peuvent se rencontrer dans les aliments. Rien n'est si facile à démontre

« Expérience I. — Sur 2 grammes de suc pancréatique fraîchement extrait, alcalin et visqueux et possédant tous les caractères du fluide pancréatique normal, on ajouta dans un tube fermé par un bout 1 gramme d'huile d'olives. L'huile, à cause de sa pesanteur spécifique, se tint à la surface ; mais en agitant pour opérer le mélange des liquides, il en résulta aussitôt une émulsion parfaite, et tout se transforma en un liquide semblable à du lait ou mieux à du chyle.

« Expérience II. — Sur 2 grammes de suc pancréatique frais et normal, ou ajouta dans un tube fermé par un bout 1 gramme de beurre frais ; on plaça le mélange au bain-marie à la température de 35 à 38° C. ; peu à peu le beurre se fluidifia, et en agitant, il fut complétement émulsionné par le suc pancréatique, et il en résulta, comme dans l'expérience précédente, un liquide épais, onctueux, blanc comme du chyle.

« Expérience III. — Avec 1 gramme de graisse de mouton (suif), on mélangea dans un tube, fermé par un bout, 2 grammes de suc pancréatique, frais et normal ; le tout fut exposé au bain-marie à la température de 35 à 38° C. Bientôt la graisse de mouton se fluidifia, et agitée avec le suc pancréatique, elle fut transformée en un liquide blanc, semblable à du chyle.

« Expérience IV. — 1 gramme de graisse de porc (saindoux) fut mélangé avec 2 grammes de suc pancréatique frais et normal. En agitant à froid, l'émulsion s'opérait déjà très-visiblement ; mais en chauffant au bain-marie de 35 à 38°, l'émulsion fut instantanée, et tout fut transformé en un liquide blanc, crémeux, comme dans les cas précédents.

« En laissant les produits des quatre expériences ci-dessus indiquées au bain-marie de 35 à 38° pendant 15 à 18 heures, l'émulsion dans tous les tubes se maintint parfaitement. Le liquide blanchâtre et crémeux ne changea pas du tout d'apparence, et il n'y eut, par suite du repos du mélange, aucune séparation entre la matière grasse et le liquide pancréatique. Mais au bout de quelques heures il devint évident que sous l'influence du suc pancréatique, la graisse n'avait pas été simplement divisée et émulsionnée, mais qu'elle avait en outre été modifiée chimiquement. En effet, au moment du mélange, la matière grasse neutre et le suc pancréatique alcalin constituaient un liquide blanchâtre à réaction alcaline, tandis que, 5 ou 6 heures après, le mélange avait acquis une réaction très-nettement

acide. En examinant ce qui s'était passé, il fut très-facile de constater, à l'aide des moyens ordinaires, que la matière grasse avait été dédoublée en glycérine et en acide gras. Dans le tube où du beurre avait été soumis à l'action du suc pancréatique, l'acide butyrique était reconnaissable à distance par son odeur caractéristique.

« Des faits qui précèdent, il résulte donc que le suc pancréatique normal possède la propriété d'émulsionner instantanément et d'une manière complète les matières grasses neutres et de les dédoubler ensuite en acide gras et en glycérine.

« Le suc pancréatique seul jouit de cette propriété, avons-nous dit, et aucun autre liquide de l'intestin ou de l'économie n'exerce une semblable action sur les matières grasses neutres. Il est encore très-facile de donner la preuve de cette assertion.

« Expérience I. — *Bile.* — On mélangea dans un tube fermé par un bout, avec deux grammes de bile de chien fraîche et très-légèrement alcaline, 1 gramme d'huile d'olives. On agita fortement le mélange et on le plaça ensuite au bain-marie à la température de 35 à 38° C. Au moment de l'agitation, l'huile se mélangea mécaniquement avec la bile, de manière à former un liquide jaune et opaque, mais une demi-heure après, par suite du repos, l'huile s'était complétement séparée et revenue à la surface, tandis que la bile formait une couche parfaitement distincte dans la partie inférieure du tube. L'huile n'avait aucunement été modifiée. Avec la bile de bœuf et de lapin, les choses se passèrent de la même manière.

« Expérience II. — *Salive.* — Avec 2 grammes de salive d'homme fraîche et alcaline, on mélangea 1 gramme d'huile d'olive. On agita fortement le mélange, et on le plaça au bain-marie à la température de 35 à 38° C. Une division mécanique de l'huile eut également lieu, mais bientôt il y eut, par le repos, séparation complète de la salive et de l'huile, qui surnageait en conservant toutes ses propriétés physiques et chimiques La salive de chien et celle de cheval furent également sans action sur l'huile d'olive.

« Expérience III. — *Suc gastrique.* — 2 grammes de suc gastrique de chien, frais et très-nettement acide, furent additionnés d'un gramme d'huile d'olive. L'agitation produisit un mélange momentané de suc gastrique avec l'huile qui bientôt remonta à la surface du liquide sans avoir été modifiée.

« Expérience IV. — *Sérum du sang.* — Un gramme d'huile d'olive fut ajouté à 2 grammes de sérum du sang, provenant d'un chien

saigné à jeun. Le sérum était alcalin et limpide. L'huile se mélangea par l'agitation avec le sérum, mais au bout de quelque temps de repos au bain-marie de 36 à 38° centigrades, la séparation de l'huile et du sérum s'était opérée d'une manière à peu près complète. Le sérum du sang d'homme et celui de cheval se comportèrent de la même manière avec l'huile d'olive.

« Expérience V. — *Liquide céphalo-rachidien.* — Un gramme de liquide céphalo-rachidien de chien, limpide et alcalin, fut mélangé avec un demi-gramme d'huile d'olive. Par l'agitation du liquide, il y eut division momentanée de l'huile. Bientôt la séparation des deux liquides fut effectuée, ce qui démontre que l'huile n'avait pas été modifiée par son contact avec le liquide céphalo-rachidien.

« Il est facile maintenant, en comparant l'action de la bile, de la salive, du suc gastrique, du sérum du sang et du liquide céphalo-rachidien, à celle du suc pancréatique sur l'huile d'olive, de voir que, parmi tous ces liquides de l'économie, le suc pancréatique seul modifie, ainsi que nous l'avons avancé, la matière grasse neutre.

« Toutes les expériences qui précèdent ont été reproduites un très-grand nombre de fois, et elles sont si nettes et si simples à répéter que chacun pourra en vérifier les résultats avec facilité. Mais c'est ici le lieu de rappeler la distinction essentielle que nous avons établie entre le suc pancréatique normal et le suc pancréatique morbide ou altéré. En effet, cette émulsion instantanée des matières grasses neutres et leur dédoublement en glycérine et en acide gras n'est effectuée que par le suc pancréatique normal, c'est-à-dire le suc pancréatique alcalin, visqueux, et coagulant en masse par la chaleur et les acides. Si, au contraire, on mélange, par l'agitation avec de l'huile ou de la graisse du suc pancréatique morbide ou altéré, c'est-à-dire du suc pancréatique toujours alcalin, mais devenu aqueux sans viscosité et ne coagulant pas par la chaleur, son action sur les matières grasses est nulle, et bientôt il s'effectue une séparation entre le suc pancréatique inerte et la matière grasse non modifiée. On comprend très-bien que si l'altération du suc pancréatique est incomplète, et que si ce fluide coagule encore un peu par la chaleur, son action sur la graisse existera, mais d'une manière imparfaite ; cela permettra d'expliquer toutes les qualités intermédiaires possibles du suc pancréatique, depuis son état normal ou d'activité parfaite jusqu'à son état de complète altération ou d'entière inertie. Je ne revien-

drai pas sur les causes qui amènent cette altération, je me suis expliqué à ce sujet au commencement du mémoire.

Action du suc pancréatique dans la digestion étudiée sur l'animal vivant ; son rôle indispensable pour l'absorption des matières grasses neutres et pour la formation du chyle.

« D'après ce qui a été établi dans le paragraphe précédent, il est permis de penser que, pendant la digestion, chez les animaux vivants et bien portants, le suc pancréatique se trouvant toujours à l'état normal, il sera facile de constater son action spéciale sur les matières grasses neutres alimentaires. Il résultera en effet des expériences qui vont suivre que le suc pancréatique, en émulsionnant et en modifiant les matières grasses dans l'intestin, les rend absorbables, et devient, de cette manière, l'agent unique et indispensable de la formation de ce liquide blanc homogène qui circule dans les vaisseaux lactés et auquel on donne le nom de chyle. Ce n'est point le moment de discuter la signification du mot chyle. Pour moi, le chyle et le chyme, avec les idées qu'on y attache encore aujourd'hui en physiologie, sont des dénominations complétement vides de sens. Seulement j'ai besoin de rappeler un fait qui est, du reste, parfaitement connu, c'est que les vaisseaux chylifères ou lactés ne contiennent un liquide blanc, laiteux, homogène, qu'à la condition qu'ils aient absorbé des matières grasses dans l'intestin, de sorte qu'un chyle limpide et transparent (improprement qualifié par quelques auteurs par le mot de chyle végétal) est pour nous un chyle sans matière grasse, tandis qu'un chyle blanc, laiteux, homogène (qualifié, par opposition au précédent, sous le nom de chyle animal), est un chyle qui contient de la matière grasse émulsionnée et modifiée. Cela étant posé, il sera facile de prouver que c'est le suc pancréatique seul qui émulsionne, modifie dans l'intestin la matière grasse et la rend absorbable par les chylifères.

« Quand j'ai sacrifié des chiens en pleine digestion de matières graisseuses, j'ai constaté parfaitement que la graisse n'est que fluidifiée par la chaleur de l'estomac, qu'elle s'y reconnaît à ses caractères, et qu'elle se fige à la surface du suc gastrique par le refroidissement comme de la graisse sur du bouillon. Dans l'intestin, au contraire, au-dessous de l'ouverture des conduits pancréatiques, la graisse ne peut plus être distinguée par ses caractères ; elle forme une matière pultacée, crémeuse, émulsive, colorée en jaunâtre par

la bile. Les vaisseaux chylifères se voient alors gorgés d'un chyle blanc laiteux, homogène. En faisant sur des chiens la ligature des deux canaux pancréatiques, dont le plus petit s'ouvre très-près du canal cholédoque, tandis que le plus volumineux s'ouvre dans l'intestin, à 2 centimètres plus bas, j'ai constaté que la graisse reste inaltérée dans l'intestin grêle, et que les vaisseaux chylifères ne contiennent plus qu'un chyle limpide exempt de la matière grasse, qui n'a pas pu être absorbée à cause de la soustraction du suc pancréatique.

« On pourrait se contenter de cette expérience comme preuve que la présence du suc pancréatique est indispensable à la formation du chyle. Mais j'ai trouvé une autre manière de prouver le même fait par une expérience très-élégante et irréprochable, parce qu'elle n'exige aucune mutilation préalable, et qu'elle est très-facile à répéter par tout le monde. C'est chez le lapin, où la nature semble avoir été au-devant des désirs de l'expérimentateur en faisant ouvrir, par une bizarrerie singulière, le canal pancréatique qui est unique, très-bas dans l'intestin, à 35 centimètres au-dessous du canal cholédoque. Or, il arrive que lorsqu'on fait manger de la viande ou des matières grasses à des lapins, la graisse passe inaltérée dans l'estomac et descend dans l'intestin sans subir aucune modification, jusqu'au moment où vient se déverser le suc pancréatique, à 35 centimètres au-dessous de l'ouverture du canal cholédoque ; et on voit que c'est précisément après l'abouchement du canal du pancréas que les vaisseaux chylifères commencent à contenir un chyle blanc laiteux, tandis que plus haut ils ne contiennent qu'un chyle transparent. Il y a donc chez le lapin, dans ces conditions, les deux espèces de chyle : le chyle transparent et sans graisse, émanant des 37 centimètres d'intestin grêle situés avant l'abouchement du canal pancréatique, et le chyle laiteux homogène contenant de la graisse émanant des portions de l'intestin grêle placées au-dessous de l'abouchement du canal pancréatique. Je connais, en physiologie, peu d'exemples d'expériences aussi simples et aussi décisives que celle-là. Voici le procédé le plus rapide et le plus commode pour la répéter :

« Expérience. On prendra préférablement un gros lapin adulte, et on le fera jeûner pendant vingt-quatre ou trente-six heures ; puis on ingérera dans son estomac, à l'aide d'une seringue et d'une sonde en gomme élastique, 15 ou 20 grammes de graisse de porc (saindoux) fluidifiée préalablement par une douce chaleur. Après cela,

on donnera à manger au lapin de l'herbe et des carottes, ce qui aidera à faire descendre la graisse dans l'intestin. On assommera le lapin au bout de trois ou quatre heures ; on ouvrira aussi rapidement que possible le ventre, et on constatera avec grande facilité que la graisse n'est émulsionnée et modifiée que de 35 centimètres après l'ouverture du canal cholédoque, au point où le suc pancréatique s'est déversé dans le duodénum, et que ce n'est qu'après cela que les vaisseaux chylifères blancs laiteux commencent à se montrer pour continuer à exister ensuite plus ou moins bas dans l'intestin grêle. »

Telle est la reproduction textuelle du travail de M. Bernard. Il fait remarquer en terminant que si Brodie attribuait à la bile la faculté d'émulsionner aussi les matières grasses, cela tient surtout à une disposition anatomique propre aux animaux sur lesquels il a opéré. Chez le chat, le canal pancréatique principal (un autre canal est rudimentaire et paraît imperméable) s'anastomose avec le canal cholédoque avant de s'ouvrir dans l'intestin ; or, comme Brodie a opéré sur des chats, il est probable qu'il a lié les deux canaux, interceptant à la fois la bile et le fluide pancréatique, ce dernier sans le savoir. Dès lors, la graisse ne s'est plus émulsionnée, ainsi qu'il l'a très-bien observé. M. Magendie nia les expériences de Brodie et trouva qu'en interceptant la bile il ne troublait pas l'émulsion et par suite l'absorption des matières grasses, parce qu'il opéra sur le chien où le canal cholédoque est parfaitement isolé des deux conduits pancréatiques. Les expériences des deux physiologistes, contradictoires en apparence, peuvent s'expliquer au fond.

Voici maintenant ce qui a été publié sur les sucs pancréatique et gastrique par M. Wagner.

I. Le *suc pancréatique* d'un âne, qui a été recueilli dans un état parfait de pureté par l'introduction d'un petit tube en argent dans l'ouverture du petit conduit, a présenté un liquide transparent, incolore, plutôt fade, et ayant une forte réaction alcaline.

On n'y a remarqué aucune portion présentant une forme définie. Son poids spécifique à 21° C. était 1008,2. La chaleur de l'ébullition le troublait à peine et il ne se précipitait pas d'albumine. L'acide acétique y produisait un nuage blanchâtre qui se dissolvait complétement dans un excès d'acide, mais avec lenteur et à l'aide de la chaleur. La solution acétique précipite facilement par le cyano-ferrure de potassium. Par l'addition d'eau chlorée, il en résulte un

trouble qui consiste en flocons grisâtres ; quant à la couleur rouge observée par Tiedemann et Gmelin, on ne l'a pas remarquée. Le liquide évaporé à siccité laisse un résidu jaune pâle, semblable à un vernis, qui cède à l'éther une faible proportion d'une matière grasse butyreuse. L'alcool dissout la plus grande partie du résidu. La solution laisse, après l'évaporation, des cristaux de sel marin et un peu de matière extractive colorée en brun. Dissous dans l'eau, l'extrait alcoolique se colore par l'addition de chlorure de fer, ce qui prouve qu'il y a absence de composés de fer. La masse épuisée par l'éther et l'alcool se redissout à un très-faible résidu près dans l'eau chaude. La solution est troublée faiblement par l'alcool ; elle l'est davantage par l'acide tannique ; l'acide acétique y forme un léger précipité, soluble dans un excès d'acide. Le chlorure de fer, l'azotate de mercure et le sublimé donnent des précipités floconneux ; l'azotate d'argent, un précipité bleu jaunâtre qui consiste principalement en phosphate d'argent et chlorure de ce métal.

100 parties de ce liquide évaporées au bain-marie donnent 1,36 de résidu solide, et par la combustion 1,01 de cendres. La proportion des matières organiques est à celle des matières non organiques :: 1 : 3.

La composition du suc pancréatique de l'âne est la suivante. 100 parties renferment :

Eau	986,40
Matière solide	13,60
» grasse	0,26
Extrait par l'alcool	0,15
» par l'eau et matière semblable à la caséine	3,90
Chlorure de sodium, phosphate de soude tribasique et sulfate alcalin	3,90
Carbonate et phosphate de chaux et de magnésie	1,20

Cette composition de la sécrétion est restée la même. La portion qui a coulé dans le premier quart d'heure renfermait la même proportion de matière solide, et se comportait de même que la dernière. Les changements que, suivant les observations de M. Bernard, le suc pancréatique doit éprouver par suite de l'inflammation des glandes, ne s'appliquent donc pas à ces recherches.

En trois quarts d'heure, l'auteur avait recueilli 25 grammes de suc pancréatique.

Le suc pancréatique du chien, qu'on a recueilli de la même manière, mais dans la proportion de 2 à 3 grammes, était beaucoup plus visqueux et un peu moins riche en éléments solides, il en renfermait 1,62 pour 100. A la chaleur de l'eau bouillante il a laissé précipiter un peu d'albumine, mais il s'est comporté du reste entièrement comme le liquide sécrété chez l'âne.

Les quelques gouttes qu'il a été possible d'aspirer avec une pipette chez un chat se sont comportées de même.

Une chose digne de remarque, c'est que MM. Leuret et Lassaigne (1), avec les données desquels les observations de M. Wagner ont la plus grande ressemblance, ont, comme lui, introduit la canule pour extraire le suc des intestins dans le même conduit, tandis que M. Bernard, dont les observations se rapprochent de celles de Tiedemann et Gmelin (2), l'a cherché comme ceux-ci à l'extérieur de l'intestin : c'est peut-être en cela que réside toute la différence des résultats.

Quant aux fonctions du pancréas, une longue série de recherches a établi les faits suivants :

1° Le suc pancréatique a pour but de transformer les matières amylacées en sucre, à l'intérieur du canal intestinal. Il opère, sous ce rapport, plus énergiquement que la salive dont l'influence sur la digestion de l'amylone ne s'étend pas au delà de l'estomac.

2° Le suc pancréatique favorise la décomposition de la bile en produits insolubles, et amène ainsi une plus complète sécrétion de cette matière.

3° Il provoque, de concert avec la bile et le suc intestinal, l'atténuation ou résolution des matières grasses neutres, chose indispensable pour que celles-ci soient absorbées par les ouvertures des vaisseaux chylifères.

Le suc pancréatique a quelque ressemblance avec la salive ; mais il s'en distingue sensiblement par la nature différente du ferment. La matière décrite, comme base de la salive et qu'on trouve dans le liquide buccal, ne se rencontre dans le suc pancréatique qu'en très-faible proportion. Ce dernier ne contient qu'une matière qui se distingue par sa grande disposition à se décomposer.

Les glandes pancréatiques n'ont de sécrétion que pendant la di-

(1) *Recherches sur la digestion*; Paris, 1825, in-8.

(2) *Recherches expérimentales sur la digestion* ; Paris, 1827, 2 vol. in-8.

gestion. Chez les animaux à jeun, on ne peut recueillir aucun produit de sécrétion de cet organe.

II. *Suc gastrique.* — Le suc gastrique pur, qui est fourni presque exclusivement par les glandes tubulaires de l'intestin grêle et du gros intestin, présente en général les mêmes propriétés dans tout le canal intestinal. C'est un liquide incolore, vitreux, épais, à réaction fortement alcaline. Sous le rapport de la forme des éléments qui le composent, on trouve des noyaux cellulaires, oblongs et arrondis de $\frac{1}{400}$ à $\frac{1}{300}$ de pouce, puis des cellules qui sont arrondies dans l'intestin grêle, et ont un diamètre de $\frac{1}{200}$ à $\frac{1}{150}$ de pouce; dans le gros intestin, elles atteignent un diamètre de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{80}$ et sont, pour la plupart aplaties et paraissent granulées.

Dans l'eau, cette masse élastique se divise difficilement et ne s'y dissout qu'en très-faible quantité. Le liquide filtré ne devient que faiblement opalin par la chaleur de l'eau bouillante ; l'acide acétique y produit un nuage insoluble dans un excès d'acide.

L'alcool, l'acide tannique et les sels métalliques y produisent des précipités plus abondants. Dans 1000 parties de suc gastrique extrait du colon, j'ai trouvé :

Eau	950,55
Matières solides	24,45
Mucus insoluble avec noyaux cellulaires et cellules	8,70
Mucus soluble et matière extractive	5,40
Matière grasse	1,95
Chlorure de sodium, acides phosphorique et sulfurique, alcali et phosphates terreux	8,40

Dans le gros intestin, et dans les mêmes circonstances, les matières solides se sont élevées à 26,50 pour 1000, mais il y avait quelque mélange de cylindres épithéliques des villosités. Le suc gastrique du rectum de l'homme, qui est évacué par les selles sous la forme d'un liquide clair, incolore, renferme 22,78 pour 100 de matières solides.

Les expériences sur l'énergie digestive du suc intestinal ont donné en grande partie des résultats négatifs.

Seulement il paraît concourir à la digestion par l'action qu'il

exerce sur les corps gras, dont il provoque la résolution conjointement avec la bile et le suc pancréatique et par la transformation de l'amylone en dextrine et en sucre.

396. — Sur l'élimination de l'arsenic et sur la composition de quelques eaux minérales; par MM. A. Chevallier et Barthez (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. V, p. 317).

Après avoir recherché l'arsenic dans quelques eaux minérales et dans leurs dépôts, les auteurs ont examiné par quelles voies l'arsenic était éliminé.

Pour retrouver l'arsenic dans les urines, celles-ci ont été évaporées en extrait; l'extrait a été carbonisé par la moitié de son poids d'acide sulfurique pur. La chaleur a été poussée jusqu'à formation d'un charbon sulfurique, lequel, traité par l'eau régale, chauffé de nouveau et épuisé à plusieurs reprises par l'eau distillée, a fourni enfin des liquides qui ont été concentrés et introduits dans l'appareil de Marsh.

Après avoir fait une exposition détaillée de tout leur travail, les auteurs se résument et concluent dans les termes suivants :

1° Que l'eau de Vichy contient de l'arsenic, fait que l'un de nous, de concert avec M. Gobley, avait dejà constaté;

2° Qu'il existe de l'arsenic dans les eaux d'Hauterive;

3° Qu'il en existe dans les eaux minérales de Cusset;

4° Qu'il existe de l'arsenic dans les dépôts de diverses sources de Vichy, de Cusset et d'Hauterive;

5° Que la quantité de cette substance active peut être dosée en opérant sur les résidus provenant de l'évaporation de 10 litres d'eau minérale;

6° Que nous n'avons pu constater la présence de l'arsenic dans les urines des personnes qui depuis longtemps faisaient usage de l'eau de Vichy en boissons et en bains;

7° Que nous n'avons pas obtenu d'arsenic du traitement du sang d'un malade qui avait fait un usage prolongé de l'eau de Vichy en boissons et en bains;

8° Que nous avons reconnu que, lors de l'administration de l'acide arsénieux en dissolution, une partie notable de cet acide est expulsée avec les matières fécales;

9° Que lors de l'administration de cet acide, il y a élimination par les urines, mais que, d'après les résultats de nos expériences,

les quantités éliminées par l'appareil urinaire seraient très-minimes.

397. — De l'origine du sucre dans l'économie animale; par M. Cl. Bernard (*Gazette médicale,* 3e série, t. V, p. 256).

A une époque où les progrès de la physiologie sont évidemment subordonnés aux moyens d'investigation que la chimie leur fournit, nous croyons utile de reproduire presque intégralement le travail de M. Bernard. Bien que l'auteur ne possède que des notions chimiques extrêmement superficielles, on verra qu'il est arrivé à des résultats remarquables, déduits d'ailleurs avec beaucoup d'ordre et de logique. Si quelques faits simples de laboratoire, si quelques réactions élémentaires ont pu produire une lumière inattendue sur une question physiologique des plus délicates, que ne faut-il pas attendre un jour des procédés d'analyse les plus parfaits et d'un vrai savoir chimique ?

M. Bernard a réellement suivi, comme il l'indique dans son titre, l'origine du sucre au sein de l'économie animale. Nous ne retrancherons rien à l'exposition très-nette et très-précise de ses expériences.

On avait observé que pendant la digestion d'une alimentation sucrée ou amylacée, le sang de l'homme et des animaux contient du sucre, et on s'était appuyé sur ce fait pour en conclure que le sucre est fourni par les aliments. Le résultat expérimental pris isolément, est exact ; mais l'expérience est incomplète et par suite la conclusion se trouve fautive, comme on va le voir.

« Exp. I. — Sur un lapin vivant, bien portant et de taille moyenne, ayant mangé du son et des carottes, j'ai encore ingéré dans l'estomac, à l'aide d'une sonde, 30 grammes d'amidon délayé dans un quart de litre d'eau bouillante, puis refroidi.

« Cinq heures après, le lapin fut assommé par un coup sur la nuque. Aussitôt j'ouvris la poitrine et je recueillis environ 30 grammes de sang qui s'écoula en divisant les cavités du cœur.

« Après une heure, le sang était bien coagulé. J'examinai alors le sérum limpide alcalin séparé du caillot, et j'y constatai la présence du sucre de la manière la plus positive.

« L'estomac et l'intestin contenaient du sucre provenant des carottes et de la transformation de l'amidon. L'estomac, à réaction

acide, contenait de l'amidon non transformé. L'urine était trouble, alcaline, et ne renfermait pas de sucre.

« Exp. II. — Un chien adulte et bien portant, à jeun depuis vingt-quatre heures, mangea sans difficulté 300 grammes de colle fraîche d'amidon prise chez l'épicier. Cinq heures après, le chien fut assommé. J'ouvris aussitôt la poitrine et je recueillis le sang dans les cavités du cœur. Après trois quarts d'heure, la coagulation étant opérée, je constatai la présence du sucre dans le sérum clair alcalin qui s'était séparé du caillot sanguin.

« L'estomac, à réaction acide, contenait encore de l'amidon non modifié. Dans l'intestin, qui offrait une réaction alcaline, tout l'amidon était transformé, et on y trouva du sucre en grande quantité. L'urine ne renfermait pas de sucre.

« Exp. III. Une chienne adulte et bien portante fit un repas copieux de tête de mouton cuite prise chez le tripier, et de plus quelques os de volaille. Sept heures après, l'animal fut assommé. La poitrine étant ouverte aussitôt, je recueillis le sang qui s'écoula de l'incision du cœur. Après une heure et demie, je trouvai le sang coagulé, et un sérum opalin, lactescent, alcalin, s'était séparé. Je l'examinai, et j'y constatai d'une manière non équivoque la présence du sucre. L'animal était en pleine digestion intestinale. Les matières renfermées dans l'estomac et l'intestin grêle avaient une réaction acide, et ne contenaient pas les moindres traces de sucre. L'urine, à réaction acide, ne renfermait pas non plus de sucre.

« Exp. IV. — Un chien adulte et bien portant fut laissé sans nourriture. Après deux jours d'une abstinence complète d'aliments solides et liquides, l'animal fut assommé. La poitrine ouverte aussitôt, je recueillis le sang dans les cavités du cœur, et une heure après, il s'était séparé du caillot un sérum limpide, non lactescent et alcalin; je l'examinai aux réactifs, et j'y constatai la présence du sucre avec la plus grande évidence.

« L'estomac et l'intestin grêle, absolument vides et revenus sur eux-mêmes, ne renfermaient par conséquent pas de sucre. Il y avait dans le gros intestin un peu de matières fécales dures et noires. L'urine, acide, ne contenait pas de sucre.

« Les expériences ci-dessus rapportées ont été reproduites un grand nombre de fois avec des résultats semblables. Le fait général qui en découle est facile à saisir; c'est qu'il existe constamment du sucre dans le sang des animaux avec tous les régimes alimentaires, et même

avec celui de l'abstinence. On avait donc eu tort de s'appuyer sur la présence du sucre dans le sang pendant la digestion des féculents pour conclure qu'il venait des aliments ; car si, pour les animaux qui font le sujet des première et deuxième expériences, le sucre trouvé dans leur canal alimentaire peut nous rendre compte de celui qui était dans leur sang, il est évident que cette raison ne peut plus être valable pour l'animal de la troisième expérience qui n'avait mangé que de la viande, et chez lequel on a constaté l'absence de matière sucrée dans les voies digestives. Pour l'animal de la quatrième expérience, à jeun depuis deux jours et ayant le canal alimentaire vide, la chose deviendrait encore plus difficile à expliquer.

« Cet exemple pourrait être choisi parmi beaucoup d'autres pour montrer combien l'erreur peut devenir facile en physiologie quand on ne se débarrasse pas des idées préconçues et quand on ne fait pas des expériences comparatives. En effet, si on eût eu moins de confiance dans la théorie qu'on voulait étayer, on ne se serait pas contenté d'examiner le sang des animaux en digestion d'aliments féculents ou sucrés ; on aurait songé à examiner le sang comparativement dans d'autres alimentations et on aurait sans doute, comme moi, été conduit à rechercher et à trouver la provenance du sucre chez les animaux qui ne mangent ni matière sucrée ni amidon. L'exposé de cette recherche va faire le sujet de la deuxième série d'expériences.

« *Deuxième série d'expériences.* — D'où provient le sucre qui existe dans le sang des animaux qui sont nourris avec de la viande ou bien qui sont soumis à l'abstinence ? Telle est la question intéressante pour la solution de laquelle nous allons actuellement instituer des expériences nouvelles. Il était bien présumable que la matière sucrée n'avait pas été fabriquée dans le cœur où nous l'avons rencontrée, mais qu'elle y avait été transportée d'un point quelconque de l'organisme. Après quelques tâtonnements que je crois inutile de rapporter ici, je fus conduit à rechercher la source du sucre du côté des organes glandulaires de l'abdomen, et voici comment j'expérimentai :

« Exp. I. — Un chien adulte et bien portant ayant fait un repas copieux d'os et de débris de viande cuite, fut assommé sept heures après. Aussitôt j'ouvris l'abdomen, et je constatai les phénomènes qui accompagnent la digestion quand elle est en pleine activité, c'est-à-dire un état turgescent de tous les organes du bas-ventre,

dans lesquels la circulation se faisait très-activement, et, de plus, la réplétion des vaisseaux chylifères et du canal thoracique par un chyle blanc laiteux, bien homogène.

« Je recueillis : 1° le sang qui s'écoula de l'incision faite au tronc de la veine porte vers le point où la veine splénique vient s'y aboucher ; 2° j'obtins du chyle en ouvrant le canal thoracique ; 3° enfin, je pris du sang dans la cavité du cœur, je séparai ensuite avec soin le contenu de l'estomac et de l'intestin grêle, et je recherchai la présence du sucre dans tous ces produits.

« 1° Les matières alimentaires contenues dans l'estomac et dans l'intestin grêle présentaient une réaction acide, et ne donnaient pas aux réactifs la moindre trace de sucre.

« 2° Le chyle blanc rosé extrait du canal thoracique laissa séparer un sérum laiteux, alcalin, dans lequel je constatai l'absence du sucre.

« 3° Le sang de la veine porte s'étant coagulé, il s'en sépara un sérum opalin légèrement lactescent et alcalin, dans lequel je constatai la présence d'une très-grande quantité de sucre.

« 4° Le sang du ventricule droit du cœur se coagula bientôt en présentant un sérum alcalin et lactescent dans lequel les réactifs démontrèrent beaucoup de sucre, mais en moins grande abondance cependant que dans le sang de la veine porte.

« Exp. II. — Un chien adulte et bien portant fut tué au troisième jour d'une abstinence absolue. J'ouvris aussitôt l'abdomen, et je constatai les phénomènes qui accompagnent l'inactivité des organes digestifs, savoir, un état de pâleur et d'anémie des organes du bas-ventre, et, de plus, la vacuité et la rétraction de l'estomac et des intestins. Les vaisseaux chylifères et le canal thoracique contenaient de la lymphe transparente avec un très-léger reflet opalin. Je recueillis séparément :

« 1° Du sang du tronc de la veine porte. Je constatai très-nettement dans le sérum limpide alcalin qui s'en sépara la présence du sucre, quoiqu'il y fût en moins grande abondance que dans l'expérience précédente ;

« 2° Du sang du ventricule droit. Dans son sérum limpide alcalin, la présence du sucre était indubitable ;

« 3° De la lymphe du canal thoracique, dans laquelle je ne constatai pas la moindre trace de sucre.

« Je répétai plusieurs fois ces expériences dans des circonstances

semblables avec des résultats identiques, et sans arriver à comprendre comment le sang de la veine porte pouvait contenir tant de sucre quand les intestins n'en renfermaient aucunement. Réfléchissant cependant qu'il fallait bien que ce sucre provînt de quelque organe voisin, attendu que les parois de la veine porte n'avaient probablement pas la propriété de les sécréter, je fis l'expérience suivante :

« Exp. III. — Ayant tué aussi rapidement que possible, c'est-à-dire en quelques secondes, par la section du tube rachidien, un chien en digestion de matières alimentaires exemptes de sucre ou d'amidon, j'ouvris immédiatement la cavité abdominale, puis avec la plus grande célérité possible, j'apposai des ligatures : 1° sur des rameaux veineux qui émanent de l'intestin grêle non loin de cet intestin ; 2° sur la veine splénique à quelques centimètres de la rate ; 3° sur les rameaux veineux sortant du pancréas ; 4° sur le tronc de la veine porte, avant son entrée dans le foie. Incisant ensuite ces différentes veines derrière les ligatures que j'avais apposées, ou, autrement dit, entre la ligature et l'organe, je pus recueillir séparément le sang provenant de l'intestin grêle, de la rate, du pancréas et celui qui refluait du foie.

« 1° Dans le sang des veines intestinales, de même que dans les matières contenues dans l'intestin, je constatai l'absence du sucre.

« 2° Le sang provenant de la rate ne contenait non plus aucune trace de sucre.

« 3° Dans le sang des veines pancréatiques, je n'en trouvai pas davantage.

« 4° Enfin, dans le sang qui reflue en grande abondance des veines hépatiques, après l'ouverture du tronc de la veine porte au-dessus de la ligature, ce ne fut pas sans étonnement que je rencontrai des quantités énormes de sucre.

« En voyant le sang du foie contenir autant de sucre, il était présumable que son tissu devait en renfermer. J'analysai donc une portion du foie de ce chien et j'y trouvai des quantités très-considérables de sucre, tandis que le tissu de la rate, du pancréas, des ganglions mésentériques du même animal, également lavés et examinés avec soin n'en dénotèrent aucune trace aux réactifs.

« Dès lors il fut évident que c'était du foie que le sucre provenait.

« Mais comment, dira-t-on, le sucre se rencontrait-il dans le sang de la veine porte et dans les veines hépatiques ? En supposant

qu'il fût formé dans le tissu du foie, le courant sanguin aurait dû l'emporter dans le sens des veines sus-hépatiques dans la veine porte. Cette remarque serait juste s'il s'agissait de la circulation générale, où l'on ne voit pas en effet le sang traverser par un mouvement rétrograde un tissu capillaire qu'il a déjà franchi dans un mouvement progressif. Mais pour le foie, il n'en est pas ainsi et le reflux du sang des veines sus-hépatiques dans la veine porte est chose très-facile. Quant à la cause qui, dans mes expériences, a déterminé ce reflux du sang sucré du foie dans la veine porte, elle est très-simple à comprendre. En effet, la circulation du sang dans la veine porte à l'état physiologique, est produite surtout par la pression exercée sur les viscères par les parois abdominales. Il en résulte que le tronc et les rameaux de la veine porte sont naturellement comprimés. Lorsqu'on vient à ouvrir le ventre, cette compression cesse par l'issue des viscères abdominaux. Si on ajoute que, par cette hernie des organes, les rameaux vasculaires se trouvent tiraillés et allongés, on verra qu'à l'ouverture de l'abdomen il doit se faire une sorte de déplétion dans toute l'étendue de la veine porte et particulièrement dans les gros troncs : cette espèce de vide aspire le sang du foie et des autres organes avec d'autant plus de facilité qu'il n'y a pas de valvules pour empêcher la marche rétrograde du sang. Je n'insiste du reste pas davantage sur ce point, sur lequel j'aurai l'occasion de revenir dans d'autres circonstances. J'indique seulement que, dans mes expériences, la présence du sucre dans la veine porte doit être regardée comme accidentelle ; car j'ai pu l'éviter après en avoir connu la cause, en plaçant une ligature sur la veine porte, à son entrée dans le foie, avant d'opérer le débridement de l'éventration de l'animal. D'où il suit qu'à l'état physiologique, il n'existe pas de sucre dans le sang qui entre dans le foie.

« En résumé, par cette deuxième série d'expériences, nous avons appris qu'il existe du sucre en grande quantité dans le foie ; que ce sucre se dissout ou se mélange avec le sang qui traverse le foie, et se trouve ainsi apporté par les veines sus-hépatiques et la veine cave inférieure dans le cœur droit, où on le rencontre constamment.

« *Troisième série d'expériences.* — Les faits exposés précédemment nous ont amené à trouver une source de sucre dans les animaux. Cette découverte nous paraît trop importante pour que nous ne l'entourions pas de toutes les garanties possibles. Nous allons donc indiquer les procédés que nous avons mis en usage pour la

recherche du sucre, afin que chacun puisse être à même de répéter les expériences, s'il le juge convenable.

« *Recherches du sucre dans le foie.* — Il suffit de prendre une certaine quantité du tissu du foie, de le broyer dans un mortier ou autrement, après quoi on le fait bouillir pendant quelques instants avec une petite quantité d'eau, puis on filtre pour obtenir le liquide de la décoction. Ce décoctum, qui ordinairement présente un aspect opalin, possède tous les caractères d'un liquide sucré. Il brunit lorsqu'on le fait bouillir avec la potasse, et il réduit, dans de semblables circonstances, le tartrate double de potasse et de cuivre. Si l'on ajoute de la levure de bière avec une température convenable, au bout de très-peu de temps la fermentation s'établit et marche activement. On constate que c'est de l'acide carbonique qui se dégage, et, lorsque la fermentation est achevée, si l'on distille le liquide restant, on obtient de l'alcool qui, suffisamment concentré par plusieurs distillations, s'enflamme et se reconnaît à tous ces caractères.

« Les proportions considérables de sucre qui se montrent dans le foie par les réactions ci-dessus indiquées font penser qu'on peut arriver, en prenant une quantité assez considérable de l'organe, à en extraire le sucre en nature. Le procédé le plus simple consisterait à prendre des décoctions ou macérations de foie suffisamment concentrées, à les traiter par l'alcool pour séparer les matières albuminoïdes, puis à évaporer rapidement à une chaleur douce jusqu'à consistance sirupeuse convenable pour obtenir la cristallisation. En opérant de cette manière ou par d'autres moyens analogues, il a bien été possible d'obtenir la concentration des liqueurs sucrées, mais jamais la cristallisation n'a pu s'effectuer. Cela vient de ce que le tissu du foie, outre de grandes quantités de matières grasses et albumineuses, contient encore des proportions énormes de sels et particulièrement de chlorure de sodium. Si, par l'eau d'abord et ensuite par l'alcool suffisamment rectifié, on se débarrasse des premières substances, il devient extrêmement difficile d'opérer la séparation des sels qui, restant dans la dissolution sucrée, empêchent la cristallisation du sucre et constituent une véritable mélasse. Il serait peut-être d'un grand intérêt pour les chimistes de pouvoir séparer et analyser le sucre du foie ; mais, à mon point de vue, la chose ne me semble pas indispensable, parce que l'ensemble des caractères que nous avons donnés, surtout la fermentation avec forma-

tion d'acide carbonique et d'alcool, me paraît plus que suffisant pour établir l'existence du sucre dans le foie.

« Lorsqu'on s'est livré à la recherche du sucre dans le foie, et lorsqu'on voit cette substance y exister en telle abondance que rien n'est si simple et si facile que d'en constater la présence par la fermentation, on reste surpris que ce fait soit resté si longtemps inconnu. Le foie est, en effet, chose bien vulgaire, et il suffit de prendre un morceau de cet organe chez un tripier pour voir tout ce que nous avons dit plus haut. Il est cependant une chose qui aurait dû frapper : c'est l'amertume extrême de la bile et la saveur particulière, sucrée, du tissu du foie. Il est évident que l'amertume de la bile contenue dans les conduits hépatiques est tempérée ou masquée par le sucre du foie, et on peut dire avec justesse que dans cet organe le miel se trouve à côté du fiel.

« La recherche du sucre dans le sang se fait très-simplement. Lorsque le sang est extrait du cœur ou des vaisseaux, je le laisse coaguler, et, prenant dans un tube fermé par un bout une partie du sérum qui s'est séparé, j'y ajoute environ un sixième en volume de tartrate double de cuivre et de potasse ; puis, faisant bouillir le mélange, il s'opère une réduction de sel de cuivre proportionnel à la quantité de sucre contenu dans le sérum. Ce mode d'opérer, très-simple et très-rapide, dénote les moindres traces du sucre. Quand on opère en faisant des expériences comparatives, on pourrait à la rigueur s'en tenir à ce caractère. Cependant, si l'on désirait avoir plus de sécurité, on ajouterait de la levure de bière au sérum, et on recueillerait le gaz dans un appareil approprié. Si la quantité de sucre dans ce sérum n'était pas assez considérable pour donner des produits de fermentation assez nets, on coagulerait une suffisante quantité de sérum par l'alcool, puis on traiterait la dissolution alcoolique filtrée et concentrée convenablement. Il est un point qu'on ne doit jamais perdre de vue quand on recherche le sucre dans le sang, c'est que ce principe s'y détruit spontanément avec une grande rapidité, de sorte qu'il faut agir sur le sérum aussi vite que possible et immédiatement après sa séparation. Si l'on voulait prévenir la destruction du sucre, on n'aurait qu'à coaguler le sang au sortir des vaisseaux par de l'alcool ou de l'acétate de plomb ; alors la matière sucrée se conserverait parfaitement intacte dans la dissolution d'alcool ou d'acétate de plomb.

« Nous devons actuellement nous prononcer sur l'espèce de sucre

qu'on rencontre dans le foie et dans le sang. En rappelant les réactions qu'il nous a offertes, on peut conclure que ce n'est ni du sucre de lait ni du sucre de canne. Ce n'est pas du sucre de canne parce qu'il brunit par la potasse et réduit les sels de cuivre; ce n'est pas du sucre de lait, parce qu'il fermente avec une grande rapidité. Resterait donc le sucre de raisin ou glucose, dont le sucre de foie nous a présenté les caractères chimiques, quoique cependant il en diffère au point de vue physiologique. Plus tard, dans un travail qui suivra celui-ci, en m'occupant du mécanisme par lequel le sucre se détruit dans le sang, je montrerai que le sucre de diabète, qui a été considéré comme chimiquement identique au sucre de raisin (glucose) en diffère notablement par certains caractères physiologiques. Or, je puis le dire par anticipation, le sucre qu'on rencontre dans le foie est du sucre de diabète.

« *Quatrième série d'expériences.*—Nous savons maintenant que le sucre qu'on rencontre dans le corps des animaux se trouve spécialement concentré dans leur foie. Mais d'où provient-il définitivement? A cet égard deux suppositions peuvent être faites : ou bien il résulte directement d'une transformation particulière de certains éléments du foie, ou bien on peut encore admettre que le sucre est seulement déposé ou accumulé dans l'organe hépatique par suite des alimentations anciennes. En effet, les animaux nourris avec la viande ou mis à l'abstinence avaient sans doute, dira-t-on, mangé précédemment du pain ou du sucre, et comme ces substances absorbées par la veine porte ont dû de toute nécessité traverser le tissu du foie, on pourrait supposer, dis-je, que le foie aurait retenu en partie la matière sucrée. Pour corroborer cette manière de voir, on rappellerait que le foie a la propriété de retenir ainsi l'arsenic et certains autres poisons métalliques, etc. Sans nier que le foie puisse jouer dans quelques cas le rôle d'organe condensateur, je dois dire que les expériences qui suivent éloignent cette explication.

« EXPÉRIENCE I. —Un chien adulte et bien portant a été mis à l'abstinence d'aliments solides et liquides pendant huit jours; après ce temps, l'animal a été nourri durant onze jours abondamment et exclusivement avec de la viande cuite (tête de mouton). Le dix-neuvième jour de sa séquestration, l'animal a été tué en pleine digestion. Son sang contenait beaucoup de sucre, et le tissu du foie en fournissait des quantités tout aussi abondantes que dans nos premières expériences.

« J'ai réitéré cette expérience trois fois de la même manière avec des résultats semblables.

« Ces expériences ne permettent plus, ce me semble, de penser que le foie ne fait que retenir le sucre des aliments, car, après dix-neuf jours, son élimination aurait certainement dû être effectuée. Les faits suivants prouvent en effet que cette élimination est très-rapide.

« Expérience II. — Sur un lapin adulte et vigoureux, en pleine digestion d'herbes et de carottes, j'ai coupé les deux pneumogastriques dans la région moyenne du cou. 17 heures après, l'animal fut trouvé mort et encore chaud. Je fis son autopsie avec soin, et je ne trouvai pas de trace de sucre, ni dans le sang ni dans le foie. La bile qui est habituellement alcaline chez ces animaux, était très-nettement acide et verdâtre.

« Expérience III.—Sur un chien adulte et vigoureux, en pleine digestion, je coupai les deux nerfs pneumogastriques dans la région moyenne du cou. Le chien mourut le deuxième jour, et ni son foie ni son sang, examinés aussitôt après la mort, ne dénotèrent aux réactifs la présence du sucre. La bile contenue dans sa vésicule était également acide.

« L'effet de cette section des nerfs pneumogastriques sur les fonctions du foie, si le résultat se maintient en répétant les expériences, me paraît excessivement remarquable. Il en résulterait, en effet, que cette formation de sucre dans le foie, qui est évidemment un fait chimique, se trouve directement liée à l'influence du système nerveux. D'une autre part, ces expériences prouvent que l'élimination du sucre antérieurement contenu dans le foie a dû se faire très-rapidement, car alors on n'en trouve plus d'une manière sensible, lors même que les animaux en ont dans l'estomac (Exp. II).

« S'il était nécessaire de démontrer par de nouveaux arguments, que la formation du sucre hépatique est indépendante des aliments, je dirais que j'ai constaté sur de jeunes veaux pris aux abattoirs, que le sucre existe dans le foie en très-grande proportion pendant la vie intrà-utérine. Toutefois, ce n'est que vers le quatrième ou cinquième mois de la vie intrà-utérine que cette présence du sucre commence à se manifester dans le foie, et la proportion de ce principe augmente à mesure qu'on approche de la naissance.

« De tout cela, je crois donc pouvoir conclure que le sucre se forme dans le foie, et que cet organe est en même temps le siége et l'origine de la matière sucrée chez les animaux.

CONCLUSION ET RÉFLEXIONS.

« Les conclusions qui me paraissent découler des faits contenus dans ce mémoire sont :

« 1° Qu'à l'état physiologique, il existe constamment et normalement du sucre de diabète dans le sang du cœur et dans le foie de l'homme et des animaux ;

« 2° Que la formation de ce sucre a lieu dans le foie, et qu'elle est indépendante d'une alimentation sucrée ou amylacée;

« 3° Que cette formation du sucre dans le foie commence à s'opérer dans l'animal avant la naissance, par conséquent avant l'ingestion directe des aliments ;

« 4° Que cette production de matière sucrée, qui serait une des fonctions du foie, paraît liée à l'intégrité des nerfs pneumogastriques.

« Il est évident que devant ces faits cette loi que les animaux ne créent aucun principe immédiat, mais ne font que détruire ceux qui leur sont fournis par les végétaux, doit cesser d'être vraie, puisqu'en effet les animaux, à l'état physiologique, peuvent, comme les végétaux, créer et détruire le sucre.

« La question de l'origine du sucre dans les animaux que nous venons d'examiner dans ce travail, est encore loin de nous être connue dans tous ses éléments. En effet, si nous possédons déjà des résultats bien positifs, il y a, d'un autre côté, des faits à élucider. Nous devons indiquer ces faits afin de les signaler à l'étude et de montrer toute l'étendue de notre sujet, que nous n'avons fait qu'aborder dans ce premier travail.

« D'après ce que nous avons dit sur l'existence du sucre dans le foie, il ne faudrait pas croire qu'en allant dans un amphithéâtre et qu'en pressant le foie d'un cadavre on y trouverait sûrement du sucre. Il existe en effet un grand nombre de maladies dans lesquelles le sucre disparaît et ne se retrouve plus dans le foie après la mort. Chez les diabétiques, on sait que le sucre disparaît des urines dans les derniers temps de la vie; il disparaît également du foie, car le foie d'un diabétique, que j'ai eu l'occasion d'examiner sous ce rapport, ne contenait pas de sucre. J'ai recherché le sucre dans les cadavres de dix-huit sujets morts de maladies différentes; il en est qui m'ont offert des proportions diverses de sucre, il en est d'autres qui n'en contenaient aucune trace. Mes observations sur ce point ne

sont pas assez nombreuses pour que je puisse décider s'il y a des maladies où le sucre disparaît constamment, tandis qu'il persisterait dans d'autres. Chez les animaux affaiblis par une très-longue abstinence, devenus malades ou morts de maladie, le sucre diminue souvent d'une manière considérable ou même disparaît complétement. Tous les foies des animaux de boucherie doivent donc contenir beaucoup de sucre, s'ils ont été tués dans des conditions convenables. Les foies pris chez les tripiers m'ont toujours présenté une grande quantité de sucre. Enfin il est une question que nous devons examiner avec soin : c'est de savoir s'il existe du sucre en même proportion chez toutes les classes d'animaux pris dans des conditions semblables. Je puis déjà affirmer qu'il paraît y avoir des différences à cet égard : 1° chez les oiseaux (poulet, pigeon) la proportion de sucre est très-considérable ; 2° chez les mammifères (chien, lapin, porc, bœuf, veau, cheval) la proportion de sucre est également très-considérable ; 3° chez les reptiles (grenouille, lézard) la quantité de sucre trouvée dans le foie est très-faible ; 4° dans les poissons, chez la raie et l'anguille, dont j'ai examiné le foie à l'état aussi frais que possible, je n'ai pas trouvé la moindre trace de sucre. D'où vient cette disparition de sucre chez certains animaux à sang froid ? Cela tiendrait-il à l'énergie moins grande des phénomènes respiratoires, qui, ainsi que nous le verrons ultérieurement, sont dans un rapport très-intime avec la formation du sucre dans le foie ? »

398.—Recherches chimiques sur le ramollissement du crâne d'enfants ; par M. Schlossberger (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 14).

Dans ce travail, M. Schlossberger se propose d'examiner la métamorphose chimique que le crâne des enfants subit pendant son ramollissement, cette maladie qui a été, il n'y a pas très-longtemps, rangée dans le système nosologique sous le nom de *craniotabes*.

L'auteur commence par exposer les résultats obtenus par d'autres et par lui-même avec les os sains.

Voici ces résultats :

Age.	Os.	Mal. org.	Mal. inorg.	Observateurs.
Enfant de 3 ans....	pariétal.......	33,7	66,3	Frerichs
» nouveau-né.	frontal et pariétal......	34,7	65,2	Thilenius
Adulte............	pariétal.......	31,5	68,5	Frerichs

Femme de 25 ans...	occipital......	31,2	68,7	Bibra
Homme de 28 ans...	»	31,2	68,7	»
» » ...	crâne........	40	60	Sébastien
Mort-né arrivé à terme...........	temporal (partie spong.).	44,1	55,9	Rees (Berzélius et M. Bibra pensent que ces os n'ont pas été bien desséchés.
	temporal (partie spong.).	36,5	63,5	

Les résultats ci-après ont été obtenus par M. Schlossberger lui-même. Les os ont été desséchés à 120°.

1. Nouveau-né.............	pariétal............	35,87	64,12	
2. »	occipital............	33,59	66,40	
3. Enfant de 1 jour ½.........	pariétal	34,83	65,16	
4. »	occipital............	34,10	65,89	
5. Enfant de 5 semaines ½.....	»	38,84	61,15	
6. Garçon de 4 jours mort à la suite d'une apoplexie cérébrale.............	pariétal	44,99	55,00	Cet os était fortement injecté de sang, etc.
	» vers le milieu.	40,19	59,80	

Dans les os des nos 1, 2 et 3, on s'est borné à déterminer la proportion du phosphate terreux. Mais l'occipital du n° 5 a été analysé complétement; il renfermait :

Cartilages et vaisseaux.............	36,857
Graisse.........................	1,990
Phosphates terreux	55,952
Carbonate de chaux...............	5,512
Sels solubles.....................	traces

Ainsi dans la substance crânienne de l'enfant sain, la proportion du phosphate terreux oscille entre 53 et 56 pour 100 et ne descend jamais au-dessous de 50 pour 100. Dans le crâne des adultes, cette proportion ne dépasse pas 56 pour 100 d'après Bibra.

Comme terme intermédiaire entre le crâne normal et celui qui a été modifié par les maladies, M. Schlossberger rapporte l'analyse qu'il a faite de l'occipital d'un enfant de 14 semaines; cet os était élastique pendant la vie; après douze heures de macération, cet os a fourni :

44,757 p. 100 de substance organique
55,252 » » inorganique.

Ce sont les nombres que M. Rees a obtenus avec la partie spongieuse du temporal.

Cet occipital offrait la composition suivante :

Graisse et cartilages...............	44,70
Phosphate de chaux...............	49,10
» de magnésie.............	0,90
Carbonate de chaux...............	6,90

Os ramollis.

Ces os étaient tous très-flexibles et cédaient facilement à la pression des doigts ; cette dernière propriété devenait surtout manifeste quand on avait fait subir une certaine macération à l'os. Ils étaient parfois tellement amincis qu'ils offraient l'apparence de membranes. D'autres fois, ces os présentaient des gonflements qui étaient surtout fréquents chez le pariétal et le frontal. Ces gonflements étaient pleins de cavités reconnaissables à l'œil nu. Le périoste y adhérait et la partie interne de ces spongiosités présentait souvent des ostéophytes. Ces spongiosités se ramollissaient considérablement par la macération.

Os ramolli n° 1. La substance examinée a été fournie par la calotte gauche du crâne d'un enfant âgé d'un an, mort à la suite de tubercules des poumons et de la rate. L'occipital de son crâne ainsi que le pariétal offraient beaucoup de places amincies. Au contraire, le frontal et la partie postérieure du pariétal présentaient de nombreux gonflements.

Les os qui ont été analysés ont tous été soumis à une macération préalable ; ceux dont il va être question plus bas ont été traités de même.

a. Partie amincie.

	Occipital.		Pariétal (partie postérieure).
	I.	II.	
Matière organique......	46,568	46,149	48,494
» inorganique....	53,432	53,851	51,506

100 parties du pariétal renfermaient :

Cartilages et vaisseaux..	47,620
Graisse......	0,874
Phosphates............	45,541
Carbonate de chaux....	4,321

b. Spongiosités.

	Partie antérieure du pariétal.	Spongiosité du frontal.
Matière organique......	71,838	70,556
» inorganique....	28,162	29,444

Il y a disparition de sels terreux.

La spongiosité du pariétal offrait la composition ci-après :

Graisse et cartilages...............	71,838
Phosphates.......................	22,932
Carbonates de chaux..............	1,764
Sels solubles.....................	1,043
Perte............................	2,423

Autres analyses :

	I.	II.
Matière organique......................	47,683	48,121
» inorganique......................	52,317	51,879

La substance de ces os était formée de :

Graisse et cartilages......................	47,683	48,121
Phosphates..............................	43,046	46,183
Carbonate de chaux.......................	6,401	5,746
Sels et perte............................	2,870	

N° I provient de l'occipital d'un enfant craniotabique, âgé de 4 ans. L'os n'offrait pas de spongiosités.

N° II est la moitié intérieure du pariétal gauche avec un morceau de l'occipital d'un enfant d'un an dont l'arrière-tête était ramollie.

M. Schlossberger a examiné un autre os provenant d'un enfant d'abord atteint de craniotabie, puis guéri.

L'une de ses analyses porte sur un morceau d'occipital d'un enfant mort, à l'âge de 12 mois et $\frac{1}{2}$, des suites de diarrhée et d'ulcérations du gros intestin. A l'âge de 3 mois et $\frac{1}{2}$, le crâne était fortement ramolli.

A la partie interne de l'arrière-tête, on trouve quelques excavations provenant des suites de la craniotabie.

Matière organique.....	41,201	Cartilages...........	40,681
		Graisse.............	1,031
» inorganique...	58,799	Phosphates..........	54,244
		Carbonate de chaux...	4,554

Dans une autre expérience, M. Schlossberger a analysé la partie postérieure du pariétal gauche, y compris une portion fortement gonflée de l'occipital.

L'enfant craniotabique succomba à une atteinte d'*asthma thymicum.*

	Partie spongieuse de l'arrière-tête.	Spongiosité du pariétal.
Matière organique........	56,035	59,605
» inorganique......	43,965	40,395

Analyse du pariétal spongieux :

Cartilages et graisse....	59,605 (graisse 2,01)
Phosphates terreux....	35,593
Carbonate de chaux....	3,107

L'auteur a fait des expériences comparatives sur la partie cartilagineuse de l'arrière-tête saine et sur l'arrière-tête atteinte de craniotabie; ses recherches l'ont conduit à cette conclusion que sous le *rapport chimique*, la gélatine qui constitue le tissu de l'arrière-tête n'a éprouvé aucune modification par la maladie.

Il n'a pas remarqué de différence caractéristique entre le carbonate et le phosphate de chaux des os malades et des os sains.

Au reste, voici les conclusions auxquelles ses recherches l'ont conduit.

1° Dans l'os normal de l'arrière-tête, les sels ne descendent pas au-dessous de 60 pour 100, mais dans la grande majorité des cas, ils dépassent 63 pour 100. Il s'agit ici de l'os desséché à 120° et pris dans la première année de la vie de l'enfant.

2° L'arrière-tête offre parfois un ramollissement qui ne se rencontre jamais chez les nouveau-nés bien portants; dans ce cas, les substances inorganiques descendent à 55 pour 100.

3° Dans les os atteints de craniotabie, la proportion des sels inorganiques tombe :

(a) A 51 ou 53 pour 100 dans les parties amincies normalement.

(b) A 28 pour 100 parfois, et plus souvent à 40 ou 43 pour 100, dans les parties gonflées d'une manière anormale.

4° Durant la guérison, les sels augmentent considérablement, mais ils ne dépassent pas la proportion normale.

5° La graisse n'augmente pas sensiblement dans les os ramollis.

399. — Recherches sur la présence du plomb, du cuivre et de l'argent dans la mer, et sur l'existence de ce dernier métal dans les êtres organisés ; par MM. Malaguti, Durocher et Sarzeaud (*Comptes rendus*, t. XXIX, p. 780, et *Annales de Chimie*, 3e série, t. XXVIII, p. 129).

Ce mémoire, qui fournit les données les plus curieuses sur la distribution générale de l'argent, confirme en outre l'existence du cuivre et du plomb dans les êtres organisés et notamment dans le sang. Le fait, sur lequel M. Melsens a produit des dénégations si légères et si malveillantes, est décidément acquis à la science. C'est à la thérapeutique d'en faire maintenant l'objet d'une expérimentation prudente; les applications heureuses du fer comme médicament sont présentes à tous les esprits. Une affirmation nette sur la présence du manganèse dans le sang a déjà conduit plusieurs praticiens, et notamment M. Pétrequin, à des résultats utiles. Le plomb, le cuivre, l'argent, la silice existent aussi certainement dans le sang que le fer et le manganèse; il ne faut pas que les médecins éclairés l'oublient.

Ajoutons que la méthode même qui a été indiquée par M. Millon pour retrouver le manganèse, le cuivre et le plomb est aussi celle qui a réussi à MM. Malaguti, Durocher et Sarzeaud pour détruire le sang de bœuf et y rechercher ensuite l'argent. Leur travail, renfermant les indications les plus complètes, a été inséré aux *Annales de Chimie;* mais le résumé des comptes rendus suffit pour en donner une idée très-exacte.

« C'est par deux méthodes différentes, disent les auteurs du mémoire, que nous avons prouvé la présence de l'argent dans l'eau de l'Océan, puisée à quelques lieues de la côte de Saint-Malo, et nous avons contrôlé nos résultats par la recherche de ce métal dans les fucus du même parage. De tous ceux que nous avons essayés, le serratus et le ceramoïdes en sont les plus riches; leurs cendres en

contiennent au moins $\frac{1}{100000}$, tandis que l'eau de la mer n'en contient qu'un peu plus de $\frac{1}{100000000}$.

« Si l'eau de la mer est argentifère, le sel marin et tous les produits artificiels qui en dérivent doivent l'être à leur tour. En effet, l'expérience nous a démontré qu'il en est ainsi. Le sel marin, l'acide muriatique ordinaire et la soude artificielle contiennent de faibles quantités d'argent. Mais la généralité du fait dépend-elle d'une loi constante ou d'un ensemble de causes variables ?

« Nous avons cru résoudre cette question en examinant le sel gemme de la Lorraine, qui, très-probablement représente les anciennes mers. Nous avons été assez heureux pour y trouver de l'argent. La présence de ce métal dans l'eau de la mer doit donc dépendre d'une loi constante.

« Ne perdant jamais de vue notre point de départ, nous nous sommes demandé si les plantes terrestres ne s'assimileraient pas, au moyen de leurs racines, l'argent que, à l'état de dissolution, peut leur présenter l'eau souterraine. Cette eau minéralisée par plusieurs sels et entre autres par des chlorures, s'enrichirait d'argent par suite de son action sur les sulfures métalliques qu'elle rencontre dans sa course. L'examen des cendres provenant d'un pêle-mêle de différentes essences ne nous a plus permis le doute sur la présence de l'argent dans les tissus végétaux. Le dernier fait nous en indiquait un autre, à savoir la présence de ce même métal dans l'économie animale. C'est ce que nous avons cru constater, en expérimentant sur des quantités considérables de sang de bœuf.

« Enfin, il nous restait à rechercher dans les végétaux anciens un nouveau témoignage de l'extrême diffusion de l'argent et de son indépendance de toute cause accidentelle ou inhérente au monde moderne. Nous avons donc examiné la cendre de la houille, et, nous devons le dire, la présence de ce métal ne nous y a pas paru aussi bien démontrée que dans les cendres des végétaux modernes.

« Après plusieurs tentatives inutiles, nous avons renoncé à rechercher directement le plomb et le cuivre dans l'eau de la mer ; mais néanmoins nous nous sommes convaincus qu'ils s'y trouvent en examinant plusieurs espèces de fucus. Nous avons constaté dans leurs cendres $\frac{18}{1000000}$ de plomb et un peu de cuivre : ce qui prouve que si la quantité de ces deux métaux dans l'eau de la mer est trop faible pour échapper aux réactifs, elle ne l'est pas assez pour échapper à la force assimilatrice des plantes.

« En résumé, les faits principaux sur lesquels nous appelons l'attention de l'Académie sont : la présence de l'argent dans l'eau de mer, dans le sel gemme et dans les êtres organisés; la présence du plomb et du cuivre dans certaines espèces de fucus et par conséquent dans le milieu où ces plantes vivent. »

400.—Recherches chimiques sur la respiration des animaux des diverses classes ; par MM. Regnault et Reiset (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 299).

Nous renvoyons au mémoire original pour les détails et les appareils, et nous nous bornerons à transcrire les conclusions générales de ce travail dont il a déjà été question dans l'*Annuaire de Chimie*, 1848, pag. 39 et 118.

MM. Regnault et Reiset déduisent de leurs recherches les conclusions qui suivent :

I. *Pour les animaux à sang chaud, mammifères et oiseaux.*

« 1° Lorsque ces animaux sont soumis à leur régime alimentaire habituel, ils dégagent toujours de l'azote; mais la quantité de ce gaz exhalé est très-petite : elle ne s'élève jamais à $\frac{2}{100}$ du poids de l'oxygène total consommé, et, le plus souvent, elle est moindre que $\frac{1}{200}$.

« 2° Lorsque les animaux sont à l'inanition, ils absorbent souvent de l'azote, et la proportion de l'azote absorbé varie entre les mêmes limites que celle de l'azote exhalé dans le cas où les animaux sont soumis à leur régime habituel. L'absorption de l'azote s'est montrée, presque constamment, chez les oiseaux à l'inanition, mais très-rarement chez les mammifères.

« 3° Lorsque, après avoir été pendant plusieurs jours à l'inanition, l'animal est soumis à un régime alimentaire très-différent de son régime habituel, il absorbe souvent encore de l'azote pendant quelque temps, probablement jusqu'à ce qu'il se soit fait à son nouveau régime; il rentre alors dans le cas général, et dégage de l'azote. Ce fait n'a été constaté que sur des poules qui, après avoir été plusieurs jours à l'inanition, échangeaient leur régime de grain pour un régime de viande seule.

« 4° Lorsque l'animal est souffrant par suite du régime alimentaire

auquel il est soumis, ou peut-être par d'autres causes, il absorbe encore de l'azote. Cette absorption d'azote a été constamment observée dans les expériences que nous avons faites sur un canard malade qui mourut peu de temps après.

« Ces alternatives de dégagement et d'absorption d'azote que présente le même animal lorsqu'il est soumis à divers régimes est favorable à l'opinion d'Edwards, qui admet que le dégagement et l'absorption d'azote ont toujours lieu simultanément pendant la respiration, et que l'on n'observe jamais que la résultante de ces deux effets contraires.

« 5° Le rapport entre la quantité d'oxygène contenu dans l'acide carbonique et la quantité totale d'oxygène consommé, paraît dépendre beaucoup plus de la nature des aliments que de la classe à laquelle appartient l'animal. Ce rapport est le plus grand lorsque les animaux se nourrissent de grains, et il dépasse alors souvent l'unité (expérience 50 et 92). Quand ils se nourrissent exclusivement de viande, ce rapport est plus faible et varie de 0,62 à 0,80. Avec le régime des légumes, le rapport est en général intermédiaire entre celui que l'on observe avec le régime de la viande et celui que donne le régime du pain.

« 6° Ce rapport est à peu près constant pour les animaux de même espèce qui sont soumis à une alimentation parfaitement uniforme, comme cela est facile à réaliser pour les chiens ; mais il varie notablement pour les animaux d'une même espèce, et pour le même animal, soumis au même régime, mais dont on ne peut pas régler l'alimentation, comme pour les poules.

« 7° Lorsque les animaux sont à l'inanition, le rapport entre l'oxygène contenu dans l'acide carbonique et l'oxygène total consommé est, à peu près, le même que celui que l'on observe pour le même animal soumis au régime de la viande ; il est cependant, en général, un peu plus faible. L'animal, à l'inanition, ne fournit à la respiration que sa propre substance, qui est de la même nature que la chair qu'il mange lorsqu'il est soumis au régime de la viande. Tous les animaux à sang chaud présentent donc, lorsqu'ils sont à l'inanition, la respiration des animaux carnivores.

« 8° Le rapport entre l'oxygène contenu dans l'acide carbonique et l'oxygène total consommé varie, pour le même animal, depuis 0,62 jusqu'à 1,04, suivant le régime auquel il est soumis. Il est donc bien loin d'être constant, comme cela devrait être dans la

théorie proposée par MM. Brunner et Valentin (page 306); et ce fait seul suffit pour démontrer l'inexactitude de cette théorie.

« 9° Lavoisier avait cherché à prouver que la chaleur dégagée par un animal dans un temps donné, est précisément égale à celle que produirait, par une combustion vive dans l'oxygène, le carbone contenu dans l'acide carbonique produit, et l'hydrogène qui formerait de l'eau avec la portion de l'oxygène consommée ne se retrouvant pas dans l'acide carbonique. Cette théorie de la chaleur animale fut généralement adoptée, et, aujourd'hui encore, elle est professée par un grand nombre de savants.

« Nous ne doutons pas que la chaleur animale ne soit produite, *entièrement*, par les réactions chimiques qui se passent dans l'économie; mais nous pensons que le phénomène est beaucoup trop complexe pour qu'il soit possible de le calculer d'après la quantité d'oxygène consommée. Les substances qui se brûlent par la respiration sont formées en général de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène souvent en proportion considérable; lorsqu'elles se détruisent complétement par la respiration, l'oxygène qu'elles renferment contribue à la formation de l'eau et de l'acide carbonique, et la chaleur qui se dégage alors est nécessairement bien différente de celle que produiraient, en se brûlant, le carbone et l'hydrogène, supposés libres. Ces substances ne se détruisent d'ailleurs pas complétement, une portion se transforme en d'autres substances qui jouent des rôles spéciaux dans l'économie animale, ou qui s'échappent, dans les excrétions, à l'état de matières très-oxydées (urée, acide urique). Or, dans toutes ces transformations et dans les assimilations de substances qui ont lieu dans les organes, il y a dégagement ou absorption de chaleur; mais les phénomènes sont évidemment tellement complexes, qu'il est peu probable que l'on parvienne jamais à les soumettre au calcul.

« C'est donc par une coïncidence fortuite que les quantités de chaleur dégagées par un animal se sont trouvées, dans les expériences de Lavoisier, de Dulong et de M. Despretz, à peu près égales à celles que donneraient, en brûlant, le carbone contenu dans l'acide carbonique produit, et l'hydrogène dont on détermine la quantité par une hypothèse *bien gratuite*, en admettant que la portion de l'oxygène consommée qui ne se retrouve pas dans l'acide carbonique a servi à transformer cet hydrogène en eau. On ne peut pas s'appuyer sur les données numériques des expériences que nous venons de citer, car

il n'est pas douteux que les quantités d'acide carbonique ont été trouvées beaucoup trop petites. Dans nos expériences, nous trouvons souvent, notamment pour les poules soumises à leur régime habituel du grain, plus d'oxygène dans l'acide carbonique dégagé que nous n'en avons fourni à la respiration. Ce fait seul démontre l'inexactitude de ces hypothèses, et nous dispense de les discuter plus longuement.

« 10° Les quantités d'oxygène consommées par le même animal dans des temps égaux, varient beaucoup suivant les diverses périodes de la digestion, l'état de mouvement, et suivant une foule de circonstances qu'il est impossible de spécifier. Pour les animaux d'une même espèce, et à égalité de poids, la consommation d'oxygène est plus grande chez les jeunes individus que chez les adultes; elle est plus grande chez les animaux maigres, mais bien portants, que chez les animaux très-gras.

« 11° La consommation d'oxygène faite, dans des temps égaux, par des poids égaux d'animaux appartenant à la même classe, varie beaucoup avec leur grosseur absolue. Ainsi, elle est dix fois plus grande chez les petits oiseaux, tels que les moineaux et les verdiers, que chez les poules. Comme ces diverses espèces possèdent la même température, et que les plus petites, présentant comparativement une surface beaucoup plus grande à l'air ambiant, éprouvent un refroidissement plus considérable, il faut que les sources de chaleur agissent plus énergiquement, et que la respiration soit plus abondante.

« 12° Les animaux à sang chaud ne dégagent, par la perspiration, que des quantités infiniment petites, et presque indéterminables, d'ammoniaque et de gaz sulfurés.

II. *Mammifères hibernants.*

« 13° La respiration des marmottes complétement éveillées et se nourrissant bien ne présente rien de particulier; elle est semblable à celle des autres mammifères qui prennent une nourriture semblable; mais celle des marmottes complétement assoupies est très-différente : souvent il y a absorption d'azote, et le rapport de la quantité d'oxygène contenu dans l'acide carbonique à celle de l'oxygène consommé est beaucoup plus faible, car il ne s'élève quelquefois qu'à 0,4. Le poids de l'oxygène qui entre dans des combinaisons

non gazeuses étant plus grand que celui de l'acide carbonique dégagé ; d'un autre côté, l'animal perdant peu d'eau par la transpiration parce que sa température est très-peu supérieure à celle du milieu ambiant ; il en résulte que *la marmotte augmente sensiblement de poids par sa seule respiration.* Mais cette augmentation n'est pas indéfinie, parce que, de temps en temps, l'animal rend des urines.

« 14° La consommation d'oxygène par les marmottes engourdies est très-faible ; elle ne s'élève souvent qu'à $\frac{1}{30}$ de celle qu'exigent les marmottes éveillées; et il est possible que cette consommation soit beaucoup plus petite, lorsque ces animaux sont exposés à une température beaucoup plus basse qu'ils ne l'ont été dans nos expériences.

« 15° Au moment où les marmottes sortent de léthargie, leur respiration devient extrêmement active, et, pendant la période de leur réveil, elles consomment beaucoup plus d'oxygène que lorsqu'elles sont complétement éveillées. Leur température s'élève rapidement, et leurs membres sortent, successivement, de leur engourdissement.

« 16° Les marmottes engourdies peuvent séjourner longtemps, sans en éprouver d'effets fâcheux, dans un air pauvre en oxygène qui asphyxie, en quelques instants, une marmotte éveillée. Ces animaux ne paraissent pas pouvoir passer, par leur seule volonté, de l'état de réveil à l'état de torpeur.

III. *Animaux à sang froid.*

« 17° La respiration des reptiles consomme, à poids égal, beaucoup moins d'oxygène que celle des animaux à sang chaud ; mais elle ne diffère pas sensiblement de cette dernière sous le rapport de la nature et des proportions des gaz absorbés et dégagés. Nos expériences ont donné, tantôt une petite absorption d'azote, tantôt un faible dégagement de ce gaz ; mais on ne peut pas en répondre, parce que les déterminations numériques ne peuvent plus se faire avec la même précision que pour les animaux à sang chaud, à cause de la faiblesse de la respiration des reptiles.

« 18° Les grenouilles auxquelles on a enlevé les poumons continuent à respirer, à peu près avec la même activité que lorsqu'elles étaient intactes ; elles vivent souvent pendant plusieurs jours, et les proportions des gaz absorbés et dégagés diffèrent peu de celles que

l'on remarque sur les grenouilles intactes. Ce fait semble démontrer que la respiration des grenouilles a lieu principalement par la peau. Il serait cependant nécessaire de démontrer ce fait par des expériences directes.

« 19° La respiration des vers de terre est à peu près semblable à celle des grenouilles, pour la quantité d'oxygène consommé à poids égal, et pour le rapport entre l'oxygène contenu dans l'acide carbonique et l'oxygène total consommé.

« 20° La respiration des insectes, tels que les hannetons et les vers à soie, est beaucoup plus active que celle des reptiles; elle consomme, à poids égal, à peu près autant d'oxygène que les mammifères sur lesquels nous avons expérimenté. Cette grande consommation d'oxygène est en rapport avec la grande quantité de nourriture que prennent ces animaux; et si leur température ne s'élève pas davantage au-dessus de celle du milieu ambiant, cela tient à ce qu'ils ont très-peu de masse, et présentent, en général, une très-grande surface et une peau humide à l'action de l'air. Il est d'ailleurs important de remarquer que nous comparons ici la respiration des insectes à celle des mammifères, qui ont des masses deux mille à dix mille fois plus considérables, et que nous avons reconnu que la respiration des très-petits animaux est incomparablement plus active que celle des animaux très-gros de la même classe.

« Un thermomètre, maintenu au milieu d'un grand nombre de hannetons renfermés dans un sac à claire-voie, a montré une température supérieure de 2° à celle de l'air ambiant.

IV. *Animaux des diverses classes.*

« 21° La respiration des animaux des diverses classes dans une atmosphère renfermant deux ou trois fois plus d'oxygène que l'air normal, ne présente aucune différence avec celle qui s'exécute dans notre atmosphère terrestre. La consommation d'oxygène est la même; le rapport entre l'oxygène contenu dans l'acide carbonique et l'oxygène total consommé ne subit pas de changement sensible; la proportion de gaz azote exhalé est la même; enfin les animaux ne paraissent pas s'apercevoir qu'ils se trouvent dans une atmosphère différente de leur atmosphère ordinaire.

« 22° La respiration des animaux, dans une atmosphère où l'hy-

drogène remplace en grande partie l'azote de notre atmosphère terrestre, diffère aussi très-peu de celle qui a lieu dans l'air normal. On remarque seulement une plus grande consommation d'oxygène, ce que nous avons attribué à une plus grande activité que prend la respiration afin de compenser le plus grand refroidissement que l'animal éprouve au contact du gaz hydrogène.

« Nous sommes loin de prétendre que notre travail présente une étude complète du phénomène de la respiration ; nous nous estimerons heureux si nous avons réussi à en établir les principaux faits, et si nos méthodes peuvent être de quelque utilité aux physiologistes qui, par leurs connaissances spéciales, seront plus aptes que nous à étendre ces recherches.

« Nous avons cherché à mettre les animaux, autant que possible, dans les conditions de leur vie habituelle : nous pensons y avoir réussi. Cependant on nous objectera, peut-être, que, pour maintenir l'air de notre cloche dans les conditions normales, il ne suffit pas d'absorber l'acide carbonique produit et de remplacer l'oxygène consommé ; qu'il faut encore absorber les miasmes qui se dégagent du corps de l'animal, et que l'on regarde généralement comme pouvant être reconnus par l'analyse chimique. Sans nier l'existence de ces miasmes, nous pensons qu'on en exagère beaucoup les effets. Ainsi, pendant l'hiver, les moutons restent enfermés dans des bergeries que, dans beaucoup de pays, on maintient aussi closes que possible. Lorsqu'on y entre le matin, l'atmosphère est tellement puante, que l'homme qui n'en a pas l'habitude ne peut y séjourner quelques minutes sans se trouver incommodé ; et, cependant, les animaux ne paraissent pas en éprouver d'effets fâcheux. Au reste, nous pouvons certifier que, dans aucune des expériences où l'animal était soumis à un régime convenable, nous n'avons pu reconnaître chez lui des signes de malaise, même après un séjour de plusieurs jours ; il prenait sa nourriture avec le même appétit que lorsqu'il se trouvait à l'air libre, et, au sortir de l'appareil, il reprenait immédiatement ses habitudes ordinaires. Le même animal a souvent subi un grand nombre d'expériences, et sa santé n'en a jamais paru altérée ; quelques-uns des animaux sur lesquels nous avons opéré, vivaient encore plusieurs années après.

« On remarquera dans notre travail deux lacunes regrettables : il y manque des expériences sur la respiration des poissons, et des expériences sur la respiration de l'homme. Nous n'avons pas entrepris

d'expériences sur les poissons, parce que nous savions que M. Valenciennes s'occupait de cette étude; quant à la respiration de l'homme, notre intention était de nous en occuper d'une manière toute spéciale. Nous nous proposions de l'étudier, non-seulement sur l'homme sain, soumis à divers régimes d'alimentation, à l'état de repos ou à l'état de travail, mais encore sur des sujets affectés de diverses maladeis, et nous espérions pouvoir nous associer, pour cette importante étude, l'un des habiles médecins des grands hôpitaux de Paris. Malheureusement, le nouvel appareil qui devait servir pour ces recherches, à cause des conditions spéciales auxquelles il devait satisfaire, exigeait des sommes beaucoup plus considérables que celles dont nous pouvions disposer, et nous fûmes obligés de renoncer à notre projet.

« L'étude de la respiration de l'homme, dans ses divers états pathologiques, nous paraît un des sujets les plus dignes d'occuper les hommes qui se vouent à l'art de guérir; elle peut donner un diagnostic précieux pour un grand nombre de maladies, et rendre plus évidentes les révolutions qui surviennent dans l'économie. Les beaux résultats obtenus dans ces dernières années par l'inhalation de l'éther et du chloroforme, en montrant la rapidité avec laquelle l'absorption se fait par la voie aérienne, font pressentir qu'on parviendra à administrer, avec succès, des médicaments gazeux, dont l'action à petite dose, mais longtemps prolongée, peut être efficace dans le traitement de beaucoup de maladies qui ont résisté aux médications ordinaires. Nos vœux seraient accomplis, si notre travail provoquait ces études qui peuvent être d'une si haute importance pour l'humanité. »

401. — Recherches sur l'acide carbonique expiré par l'homme dans un temps déterminé; par M. Scharling (*Journal für prakt. Chemie*, t. XLVIII, p. 435).

Dans cette nouvelle série d'expériences, M. Scharling a cherché à éviter le dosage de l'acide carbonique au volume; pour pouvoir déterminer cet acide à l'aide de la balance, il modifie de la manière suivante l'appareil qui lui avait servi précédemment. (*Annuaire de Chimie*, 1847, p. 1785.)

A la place des 9 tubes qui se trouvent dans le réservoir, il met 4 ballons, chacun d'une capacité de 300 pouces cubes environ. Les cloches sont munies de robinets garnis de tubes et disposés de manière

à faire arriver, goutte à goutte, de l'huile dans le ballon, pendant que l'air déplacé file par un robinet latéral. Chaque ballon contient un thermomètre dont les degrés sont assez fortement marqués pour qu'on puisse parfaitement les lire hors de l'appareil.

Pour se servir de ces ballons, on y fait le vide et on estime le volume de l'air restant d'après la hauteur barométrique de la machine pneumatique et d'après le thermomètre du ballon. Trois des ballons communiquent entre eux à l'aide de tubes en plomb scellés hermétiquement dans l'appareil, et de telle manière que l'un d'eux entre par le haut, l'autre par la base et le troisième par le milieu.

Le quatrième ballon sert à déterminer la quantité d'acide carbonique qui se trouve dans l'air au moment où l'on commence ; ce moment est arrivé dès que la personne est entrée dans l'appareil et que la porte est fermée. Quand l'expérience est terminée, on ouvre à la fois les robinets des trois ballons, et comme l'ouverture de ces robinets est considérable, l'air entre dans moin sd'une demi-minute.

L'acide carbonique de chaque ballon est ensuite chassé à travers des tubes en U contenant de l'asbeste sulfurique, puis dans un tube à potasse, et enfin dans un nouveau tube à acide sulfurique, afin de fixer l'humidité qui a pu être enlevée à la potasse.

L'air des ballons ne renfermant que peu d'acide carbonique, on a eu soin de le faire passer très-lentement à travers la potasse ; l'air de chaque ballon a pris ainsi de 36 à 48 heures.

On a déterminé la capacité de chaque ballon en pesant la quantité d'huile qu'il peut renfermer à une certaine température.

L'auteur s'assura ensuite que l'huile employée ne prenait pas d'acide carbonique et que les personnes renfermées dans l'appareil n'exhalaient pas moins d'acide carbonique qu'au dehors. Cependant ce dernier point n'a été résolu qu'en partie ; et en réduisant à 15 ou 20 minutes le séjour des personnes dans l'appareil, tantôt en prolongeant ce séjour, dans l'un et l'autre cas la quantité d'acide carbonique exhalé était la même dans le même temps, ce qui prouve que la production d'acide carbonique n'était pas influencée par l'expérience.

A l'aide de cet appareil, il s'assura que la quantité d'acide carbonique exhalé dans une heure est de 44,3 grammes, ce qui représente 12,06 grammes de carbone. Ces résultats s'accordent avec ceux de MM. Andral et Gavarret, et avec ceux que l'auteur a obtenus précédemment.

La personne sur laquelle M. Scharling avait expérimenté, était un homme de trente et quelques années; dans une seconde expérience, l'auteur rechercha la quantité d'acide carbonique développée par le même homme astreint à un travail fatigant. Dans ce but, il prit avec lui dans l'appareil une barre de fer longue de 3 pieds, et portant à son extrémité une masse de fer assez considérable, et pendant toute la durée de l'expérience il agita cette barre de fer. Ce travail était assez rude pour faire entrer en sueur la personne soumise à l'expérience ; aussi les vitres du réservoir se couvrirent d'une rosée tellement épaisse qu'il fut impossible de lire les degrés du thermomètre placé dans l'intérieur. L'expérience dura 21 minutes ; il s'était produit 50,85 grammes d'acide carbonique, ce qui fait 39,63 grammes de carbone par heure. Dans une deuxième expérience, la quantité de carbone exhalée dans une heure s'élevait à 40,2 grammes.

On voit que la quantité d'acide carbonique exhalée pendant le travail est environ le triple de celui qui est produit pendant le repos.

L'auteur a également recherché l'influence que les boissons alcooliques peuvent exercer sur la respiration. Il a introduit dans le réservoir un ivrogne qui venait de se griser ; cet individu se tenait parfaitement tranquille pendant les 20 minutes qu'a duré l'expérience, cependant, il a été exhalé 8,944 grammes de carbone, ce qui fait 7,045 grammes de carbone par heure.

Dans une seconde expérience faite avec un autre ivrogne qui se tenait dans un état d'agitation continuelle, il s'était produit 13,263 grammes d'acide carbonique dans 20 minutes, ce qui correspond à 10,83 grammes de carbone.

Toutes les expériences qui viennent d'être rapportées ont été faites entre midi et 2 heures.

A ces expériences, l'auteur en a rattaché d'autres ayant pour but d'établir la quantité de chaleur qu'il faut pour entretenir la chaleur naturelle de l'homme pendant un temps donné. Il s'est servi pour cela d'un réservoir carré en cuivre qui, rempli d'eau à 37° C., développait, dans le même temps, la même quantité de chaleur environ qu'un homme adulte. Ce réservoir pesait 30 livres et jouissait d'une surface de 1792 pouces carrés. L'eau qu'il contenait s'élevait à 139 livres, ce qui fait 140 livres avec le cuivre dont la chaleur spécifique est environ 30 fois moindre que celle de l'eau.

Placé dans le réservoir à respiration, cet appareil en éleva la

température de 3° C., pendant que sa température, à lui, baissait de 1,45° C.

Une moyenne de plusieurs expériences a fait admettre le nombre 2° 25 C. pour la température à laquelle l'air de l'appareil à respiration s'élève quand un homme y est placé pendant 30 minutes. D'après l'expérience que nous venons d'indiquer 140 livres d'eau auraient perdu 0,95° C. pour faire élever la température du réservoir de 2,25° C.

$$\text{Or...}\quad 140 \times 0,95 = 133 \text{ et } 140 \times 0,93 = 130\,;$$

La moyenne de ces deux nombres est 131,5.

Si l'on admet que 2 950 livres d'eau s'échauffent à 1° C. dans une combustion dans laquelle il se consomme 500 grammes d'oxygène, les 131,5 livres d'eau exigeraient environ 22,3 grammes d'oxygène.

Si on compare cette proportion d'oxygène avec celle qui est contenue dans 22 grammes d'acide carboniqne exhalés dans 30 minutes par une personne adulte, on obtient une différence de 6 grammes, ce qui fait plus d'un quart d'oxygène de plus que celui qui entre en considération ici. D'après MM. Dulong et Despretz, les carnivores consomment environ un tiers d'oxygène de plus que celui qui est exhalé à l'état d'acide carbonique. MM. Regnault et Reiset ont tout récemment confirmé ce fait (voir plus haut).

M. Scharling pense qu'il n'y a d'autre source de chaleur animale que l'action chimique qui a lieu pendant la respiration.

L'auteur a encore cherché à déterminer la quantité de chaleur qui provient de l'eau et de l'acide carbonique exhalés par la bouche et le nez, ainsi que celle qui est produite par la transpiration. Pour cela, il enferma dans le réservoir un homme muni d'un masque en caoutchouc, qui lui permit de respirer librement dans l'air, pendant que le reste de son corps était placé dans le réservoir. Pendant la première expérience, qui dura 30 minutes, la température du réservoir s'élevait à 1,80° C.; pendant la seconde, cette température était de 1,70° C.

Ensuite on fit cette expérience d'une manière inverse; l'homme se trouvait en dehors du réservoir et chassa dans l'intérieur de l'appareil le produit de sa respiration. Dans une première expérience, de 30 minutes, le thermomètre s'est élevé à 0,3° C. Dans une deuxième, qui fut faite avec une autre personne, il s'éleva à 0,43° C. Dans cette dernière expérience la respiration était un peu forcée, ce

qui explique jusqu'à un certain point la divergence des résultats des deux opérations.

Il résulte de ces deux dernières expériences que l'acide carbonique et la vapeur d'eau exhalés par la bouche et les narines ne produisent qu'environ $\frac{1}{5}$ de toute la chaleur développée par le corps humain.

402. — Extrait d'un rapport adressé à M. le ministre de la guerre, relativement au volume d'air à assurer aux hommes de troupe dans les chambres des casernes ; par M. F. Leblanc (*Annales de Chimie et de Physique,* t. XXVII, p. 373).

Ce travail, aussi bien que celui qu'on doit déjà à M. Leblanc sur le même sujet, est exécuté conformément à une idée préconçue. M. Leblanc croit qu'il est naturel d'admettre que la proportion d'acide carbonique accumulé dans une enceinte par les effets de la respiration peut servir à mesurer le degré de salubrité. Cette thèse, très-justement contestée, réduit à un fait simple un phénomène des plus complexes : l'air qui s'échappe de nos poumons est vicié par tous les produits de la sécrétion pulmonaire et cutanée; ces produits sont eux-mêmes dans une étroite connexité avec le jeu physiologique des organes, c'est-à-dire qu'il y a là une série de termes inconnus et variés, liés peut-être à la proportion d'acide carbonique, mais peut-être aussi très-indépendants de la sécrétion de ce gaz. Quoi qu'il en soit, les analyses de M. Leblanc ont le mérite d'introduire dans le problème une donnée précise ; à ce titre nous reproduirons la partie expérimentale de son travail, en laissant à la controverse toute la discussion qui la précède.

Première expérience. La première expérience a été faite dans une chambre de la caserne de l'Assomption, rue Neuve-du-Luxembourg. Les chambres de cette caserne, qui ont presque toutes 4 mètres d'élévation, offrent les meilleures conditions que la sous-commission ait rencontrées, eu égard au volume d'air individuel et à la clarté donnée par quatre vastes croisées donnant sur chaque face. La capacité de cette chambre était, toutes corrections faites, = 341 mètres cubes; elle contenait 25 hommes. Le volume d'air par homme était donc = 13^{m},6. Les soldats, voltigeurs du 17e léger, ont séjourné 10 heures $\frac{1}{4}$ dans la pièce. Au bout de ce temps, l'analyse de l'air a indiqué la présence de 0,0032 d'acide carbonique en volume, quantité presque décuple de celle qui existe dans l'état

normal. En pénétrant dans la chambre le matin, on a senti une très-légère odeur; néanmoins l'un de nous a pu séjourner pendant 1 heure dans cette enceinte sans éprouver aucune gêne dans la respiration, et sans dégoût ni répugnance.

En s'appuyant sur les expériences de M. Scharling, on trouve que l'atmosphère de la chambre aurait dû contenir 0,0094 d'acide carbonique en volume.

Ainsi l'effet de la ventilation accidentelle aurait réduit la proportion d'acide carbonique au tiers de ce qu'elle aurait été dans l'hypothèse d'une absence complète de renouvellement de l'air. En d'autres termes, les effets sont comparables à ce qu'ils eussent été dans une enceinte de capacité triple, mais où l'air ne se serait pas renouvelé.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE. Dans une deuxième expérience de vérification, exécutée dans la même chambre et exactement dans les mêmes conditions, on a trouvé, à très-peu de chose près, la même proportion d'acide carbonique. Les circonstances différaient très-peu de celles observées dans l'expérience précédente. On a, de plus, déterminé la proportion de vapeur aqueuse contenue dans l'enceinte.

On a trouvé $7^{gr},67$ par mètre cube; l'air de la chambre aurait contenu $10^{gr},3$ s'il avait été saturé.

L'air extérieur, supposé à demi saturé, n'aurait contenu au même moment que $3^{gr},5$ par mètre cube.

TROISIÈME EXPÉRIENCE. Cette expérience a été faite dans une chambre de la caserne située rue de Babylone. Hauteur $3^{m},25$, capacité 600 mètres cubes (52 hommes), volume individuel $11^{m},54$. La chambre offre sept fenêtres fermant très-mal et deux portes. Les fenêtres ne règnent que sur une seule face. Durée du séjour 10 heures $\frac{3}{4}$. La proportion d'acide carbonique a été trouvée de 0,0034 en volume.

La quantité de vapeur aqueuse représentait $7^{gr},08$ par mètre cube; l'air supposé saturé, aurait contenu $9^{gr},7$ par mètre cube.

L'air extérieur, supposé à demi saturé, n'aurait contenu, au même moment, que $3^{gr},2$ de vapeur aqueuse par mètre cube. La quantité d'acide carbonique, réellement produite, aurait dû amener l'air à 1 pour 100 en volume.

On voit que dans ces circonstances particulières, vu le grand nombre des fenêtres et leur mauvais état de clôture, l'altération de

l'air ne s'y est pas trouvée plus prononcée qu'à la caserne de l'Assomption, bien que le volume d'air individuel fût moindre.

Les résultats de ces deux analyses, effectuées dans deux casernes différentes, sont de nature à rassurer sur la salubrité de ces chambres dans les circonstances où l'on a opéré.

Quatrième expérience. — Cette quatrième expérience a été faite à la caserne du quai d'Orsay (quartier d'infanterie). On a choisi une chambre placée, à tous égards, dans des conditions très-défavorables.

La hauteur n'est que de $2^{m},6$. La chambre ne possède qu'une seule fenêtre et une seule porte donnant sur un corridor non aéré. La capacité corrigée était de 94 mètres cubes ; le nombre d'hommes de 11. Volume d'air individuel $8^{m},54$. Le séjour a duré 10 heures.

L'odeur, dans cette chambre, a paru un peu plus prononcée que dans les autres ; néanmoins on y a séjourné sans trop de dégoût ni de répugnance.

La proportion d'acide carbonique a été trouvée de 0,0088 en volume.

La quantité effectivement produite aurait amené l'air à 0,0143 d'acide carbonique en volume.

La quantité d'humidité était de $9^{gr},6$ par mètre cube, l'air saturé aurait contenu $11^{gr},6$; l'air extérieur, supposé à demi saturé, n'aurait contenu que $3^{gr},2$.

Les résultats de cette analyse expriment combien les conditions du casernement dans ces chambres sont défavorables, eu égard au volume d'air départi à chaque homme.

L'humidité approche de l'état de saturation, et la proportion d'acide carbonique y est triple au bout du même temps de ce qu'elle est dans les chambres de la caserne de l'Assomption, par exemple. On remarque aussi qu'eu égard aux conditions défavorables d'aération de cette chambre, l'effet du renouvellement accidentel de l'air par les jointures y est bien moins prononcé que dans les autres casernes.

Il conviendrait donc, dans ces circonstances désavantageuses, de réduire le nombre d'hommes dans ces chambres, de manière à ramener les conditions du séjour à ce qu'elles sont dans les autres casernes, eu égard au volume d'air.

Nous avons supposé que, dans la zone de respiration, l'air des

chambres avait à peu près une composition semblable à celles des autres régions de l'enceinte ; mais il est évident que si les lits sont rapprochés jusqu'au contact, et que les hommes couchés soient placés en regard, il pourra arriver que chacun respire un air beaucoup plus impur et participant davantage de la nature de l'air expiré. C'est ce qui arrive habituellement par suite de l'inobservation fréquente du règlement qui prescrit l'écartement des lits.

Expériences anémométriques. — La sous-commission s'est livrée à une série d'expériences anémométriques, à l'effet de jauger le courant d'air qui s'écoule par les ventouses établies nouvellement dans diverses casernes par les soins de MM. les officiers du génie chargés du casernement de Paris. Pour juger du maximum des effets que l'on peut obtenir à l'aide de simples ventouses et de cheminées, et sans le concours de foyers, nous avons commencé les expériences aux écuries de la caserne du quai d'Orsay.

Sans entrer dans les détails contenus dans les pièces justificatives du rapport, nous dirons seulement ici qu'une des ventouses de l'écurie n° 5, qui correspond à une cheminée de 8 mètres de hauteur, a fourni un écoulement d'air de 334 mètres cubes par heure pour un excès de température de 4°,5 environ.

Les dix-sept ventouses réunies de cette écurie, qui compte 87 chevaux, ont pu fournir le jour de l'expérience environ 5000 mètres cubes d'air ; soit 57 mètres cubes d'air par heure et par cheval. Ce volume d'air est un peu supérieur à celui qui correspond à chaque cheval dans la belle et vaste écurie de l'ancien manége à l'École militaire. Cette dernière possède, en effet, une capacité de 2980 mètres cubes et contient 57 chevaux.

En présence des résultats énoncés, il demeure démontré que le mode de ventilation adopté pour l'écurie n° 5, au quai d'Orsay, constitue un système d'appel puissant, et satisfaisant largement aux besoins d'aération Pendant les temps froids, rien ne s'oppose à ce que plusieurs ventouses soient fermées par les trappes dont elles sont munies. La chaleur animale produite par les chevaux pourra maintenir une température moyenne plus convenable qu'elle ne le serait peut-être, toutes les ventouses fonctionnant à la fois et sans réduire d'une manière préjudiciable le volume d'air utile.

Nous avons voulu ensuite juger de l'effet des ventouses établies à la caserne de Lisieux, située rue des Carmes, et qui a été occupée le 1er avril.

La dépense de l'air écoulé à 4 heures du matin par la ventouse n° 1, a été de 129 mètres cubes ; ce qui fait, d'après le nombre de chambres auxquelles cette ventouse correspond et d'après le nombre des hommes, un volume de $2^{m},4$ d'air par heure et par homme, en vertu de cette ventilation. La seconde ventouse a donné $146^{m},6$, ce qui correspond (vu l'occupation restreinte de cette partie du bâtiment au moment de l'expérience) à 7 mètres cubes d'air par homme et par heure.

Ces résultats prouvent qu'avec des ventouses suffisamment multipliées, on peut venir en aide d'une manière efficace au défaut de capacité des chambres.

Dans toutes les expériences exécutées dans les diverses casernes, M. Perrin, capitaine du génie, a bien voulu prêter à la sous-commission son concours éclairé ; nous nous faisons un devoir de lui exprimer ici notre reconnaissance.

En terminant, nous rappellerons que la solution relative au volume d'air dans les chambres pourrait varier avec les circonstances observées dans le régime du casernement. Nous avons supposé, dans tout ce qui précède, les mesures d'hygiène et de propreté rigoureusement observées, et nous avons admis que l'air qui s'infiltrait dans les chambres possédait une pureté parfaite.

La sous-commission croit devoir exprimer le regret qu'elle a éprouvé en constatant que dans toutes les casernes, les mesures hygiéniques les plus importantes ne sont pas constamment observées.

En général, les salles de police et les prisons des casernes présentent une capacité très-restreinte, eu égard au nombre de prisonniers qu'elles peuvent être appelées à contenir. Cette circonstance peut devenir d'autant plus nuisible que les moyens de renouvellement de l'air y manquent presque toujours ; et cependant dans les enceintes de cette nature l'air se trouve vicié, non-seulement par les causes ordinaires, mais aussi par les émanations qui proviennent des déjections des prisonniers.

En résumé, les expériences auxquelles la sous-commission s'est livrée ont démontré que, dans l'état actuel du casernement à Paris, l'altération de l'air dans les chambres n'atteint pas à la fin de la nuit et dans les circonstances les plus défavorables un degré qui puisse être considéré comme alarmant pour la salubrité. Le maximum de la proportion d'acide carbonique trouvée atteint à peine 0,01 en

volume, et l'état hygrométrique s'est toujours trouvé inférieur au terme de la saturation pour la température observée. Ces mêmes analyses ont démontré que dans les chambres des casernes, le renouvellement accidentel de l'air par les jointures et par l'ouverture des portes pendant les entrées et sorties nocturnes des soldats, dépasse l'effet qui s'observe dans la plupart des chambres habitées et closes, et dans les dortoirs des hôpitaux. Les expériences anémométriques ont constaté l'efficacité des moyens auxiliaires de ventilation adoptés par MM. les officiers du génie chargés du casernement de Paris. L'établissement de ventouses en relation avec des cheminées régnant sur toute la hauteur des bâtiments, permet de réaliser des effets ventilatoires assez énergiques en vertu de faibles excès de température entre l'air de la cheminée et l'air extérieur.

403. — Acide carbonique exhalé par divers animaux dans l'acte de la respiration; par M. Lassaigne (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 13).

Les nombres que présente M. Lassaigne ont été déduits d'expériences faites sur la respiration de l'air, effectuée librement, au milieu d'écuries closes d'une capacité de 46 mètres cubes, et pour les plus petits animaux, dans une boîte d'une capacité connue et hermétiquement fermée; chaque résultat est rapporté à une expérience de 1 heure de durée.

	Volume du gaz. T=0° et B=0,760	En poids.
Taureau	271lit,10	536gr,77
Bélier de 8 mois	35 ,25	109 ,35
Chèvre de 8 ans	21 ,48	42 ,53
Chevreau de 5 mois	11 ,60	22 ,96
Chien de chasse	18 ,31	36 ,25

404. — Sur la proportion d'acide carbonique exhalée par les animaux; par M. Lassaigne (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 253).

Dans les expériences de M. Lassaigne l'animal respirait librement renfermé dans la boîte, dont le cubage était parfaitement connu. Au bout d'une heure, l'air était introduit dans un flacon bien sec, rempli de mercure, qu'on débouchait auprès de l'animal.

M. Lassaigne donne les détails numériques de ses expériences et pose ensuite les conclusions générales qui suivent :

1° La proportion de gaz acide carbonique exhalée par la respiration, dans des temps égaux, augmente le plus ordinairement chez le cheval, après un exercice plus ou moins prolongé qui active les fonctions du poumon.

2° Dans le cheval arabe, de pur sang, l'exhalation du gaz acide carbonique n'est pas sensiblement modifiée après une course plus ou moins longue ; elle est toutefois supérieure à celle exhalée par des chevaux communs de race différente.

3° Dans les affections où l'organe pulmonaire éprouve une gêne matérielle (comme dans l'hydrothorax), la quantité d'acide carbonique exhalée diminue considérablement.

4° Les affections aiguës, inflammatoires, en excitant les fonctions du poumon, donnent lieu à un plus grand développement d'acide carbonique.

405. — Études sur la composition de l'air expiré par les cholériques ; par M. Doyère (*Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences,* t. XXVIII, p. 636, et t. XXIX, p. 454).

L'auteur a dirigé l'air expiré, à l'aide d'un appareil à soupapes, dans des ballons en verre d'un litre environ, pleins d'hydrogène sec, tenus renversés pendant l'opération et fermés ensuite à l'aide d'un bouchon à l'émeri enduit de matière grasse. L'appareil à soupape était analogue à celui que M. Charrière a adopté pour l'éthérisation ; seulement les soupapes en métal ou en liége sont remplacées par des membranes en baudruche qui sont fort légères et ferment mieux.

M. Doyère donne une idée des résultats qu'il a obtenus, en présentant un tableau qui renferme la série d'analyses exécutées sur une jeune fille de vingt-deux ans, arrivée à l'Hôtel-Dieu, dans un état d'algidité complète, et mise aussitôt dans un bain d'air chaud.

Nous transcrivons le tableau fourni par M. Doyère :

NUMÉROS ET DATES des Expériences.	OBSERVATIONS.	Température de la bouche au moins un quart d'heure après que le malade a fait usage de glace.	Acide carbonique.	Oxygène.	Somme de l'acide carbonique et de l'oxygène.
I. 26 avril.	Air pris à 3 h. 25 min., le malade étant dans le bain d'air chaud depuis vingt minutes à peu près. Température de l'aisselle, 30 degrés.........	27,2	0,0272	0,1798	0,2070
II. id.	4 heures du soir. Le réchauffement n'a nullement calmé la violence des symptômes..........	26,8	0,0180	0,1917	0,2097
III. id.	6 h. 15 m. La réaction s'est manifestée vers 5 h., le malade éprouve une tendance à se refroidir, après 1 heure environ de mieux très-marqué.	31,0	0,0246	0,1810	0,2056
IV. id.	7 h. 30 m. La chaleur du corps est bien rétablie et l'amélioration paraît se soutenir, cependant la cyanose et la décomposition des traits sont extrêmes; on pense que le malade ne passera pas la nuit.............	31,4	0,0272	0,1771	0,2043
V. 27 avril.	9 h. du matin. Mieux général..........	31,0	0,0234	0,1823	0,2055
VI. id.	5 h. du soir. Le mieux se continue..........	36,6	0,0227	0,1821	0,2048
VII. 28 avril	Le matin le mieux paraissait se continuer, on néglige de faire respirer le malade..........				
	Le soir, couleur plombée de la peau, oppression, accablement, gêne de respiration. Je prends l'air à 7 h. 30 m..........	34,6	0,0143	0,1918	0,2061
VIII. 29 avril	7 h. 30 m. du soir. Le malade est calme, mais il a eu beaucoup d'agitation pendant la nuit; il a fallu lui mettre la camisole..........	35,0	0,0124	0,1936	0,2060
IX. id.	6 h. 15 m. du soir. Face enflammée, délire commençant..........	34,3	0,0121	0,1932	0,2053
X. 30 avril.	9 h. du matin. Le malade qui a eu beaucoup d'agitation pendant la nuit, est très-abattu depuis environ trois quarts d'heure, le délire continue..........	n'a pu être prise.	0,0106	0,1943	0,2049
XI. id.	7 h. 20 m. du soir. Le malade est en pleine agonie; la température du corps est très-élevée; depuis deux jours on n'emploie plus de moyens de réchauffement.......... Mort à 8 h. 15 m.	id.	1,0091	0,1982	0,2073

Dans une seconde note, M. Doyère résume les observations qu'il a faites sur un très-grand nombre de sujets; à la suite de 300 dosages environ d'acide carbonique, faits comparativement dans le choléra et à l'état de santé, il rapproche la production de l'acide carbonique de la calorification, et il fait remarquer que ces deux phénomènes sont parallèles dans la période algide, soit que celle-ci conduise vers la mort, soit qu'elle amène une solution heureuse. Ainsi la proportion d'acide carbonique tombe à 10 et 20 pour 1000, et correspond au plus grand abaissement de température du corps. Mais cette proportion se relève à 20, 25, à mesure que la chaleur revient, et même 30 dans la convalescence.

Dans la période mortelle du choléra qui précède de peu le terme de la vie, les deux phénomènes sont inverses : la chaleur du corps s'élève et l'acide carbonique tombe à son chiffre minimum 10 pour 1000. Ce réchauffement du corps aux derniers moments de la vie, maintient la température de la masse sur de certaines régions à un degré assez élevé, plusieurs heures après que la vie a cessé. C'est à ce phénomène qu'il faut attribuer la croyance, inexacte d'ailleurs, où l'on est généralement que les cholériques se réchauffent après la mort. Mais il est très-vrai qu'ils se réchauffent au dernier moment de la vie.

D'ailleurs, ce fait n'est pas une circonstance propre au choléra. M. Doyère l'a aussi observé chez un typhoïde agonisant.

406. — Recherches sur les causes du goître et du crétinisme; par M. Grange (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 129).

L'auteur revient à l'opinion qu'il a précédemment soutenue sur la coïncidence du goître avec la présence du sel de magnésie dans l'eau qui sert de boisson. Il accumule ici de nouveaux documents statistiques et géologiques, qui n'ont toutefois aucune importance chimique; mais en revanche ils intéressent l'hygiène et la salubrité publique au plus haut degré.

407. — Emploi de l'iode contre les pustules varioliques (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XV, p. 223).

La teinture d'iode paraît remplacer avec avantage les préparations mercurielles, pour prévenir les cicatrices indélébiles. Il suffit d'étendre le liquide à l'aide d'un pinceau, une fois par jour, mais

dès le début de l'irruption. On continue ainsi jusqu'au 5e ou 6e jour. L'iodure de potassium ioduré remplacerait sans doute avec avantage la teinture d'iode.

408. — Mémoire sur l'emploi de l'iodure de potassium pour combattre les affections saturnines et mercurielles ; par M. Melsens (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 215).

Le fer, le manganèse, le plomb et le cuivre existent normalement, ou du moins très-fréquemment pour les deux derniers, dans le sang de l'homme; l'argent y figure sans doute aussi, bien qu'à des doses moindres; tout porte à le croire depuis les dernières recherches de M. Malaguti; mais la proportion de ces métaux peut devenir anormale; elle peut varier, au moins pour le fer et le manganèse; elle doit aussi varier en plus pour ces deux métaux, bien qu'on ne se soit préoccupé jusqu'ici que des cas où le déficit est apparent. Pour le plomb c'est le contraire qui a eu lieu; on a surtout combattu, dans les affections saturnines, l'accumulation anormale du métal au sein des organes, accumulation plutôt soupçonnée qu'elle n'a été démontrée. Les accidents qui se développent sous l'influence des émanations mercurielles ont porté à croire que le mercure, aussi bien que le plomb, pouvait envahir nos tissus et causer, par sa présence, de profonds désordres. Ajoutons que le séjour prolongé de l'antimoine dans l'économie animale a été l'objet d'une étude sévère, que sa localisation et les effets qui résultent de sa fixation organique ont été suivis, observés, l'analyse en main, et que cette démonstration vraiment scientifique qui manquait pour le plomb et le mercure, faite une fois pour l'antimoine, a tracé une voie de recherches parfaitement simples.

Tous ces antécédents, que M. Melsens a soin de passer sous silence, quand il ne cherche pas à en atténuer la valeur ou la vérité, marquent le point de départ de ses recherches.

C'est là un magnifique chapitre des phénomènes organo-chimiques : en indiquant la part du mérite qui revient à la conception de M. Melsens, nous devons dire encore qu'il déclare avoir partagé celle-ci avec M. Natalis Guillot : « Je regrette, dit-il, de me trouver obligé de publier seul, car il serait difficile de trouver la ligne de démarcation entre les idées du chimiste et celle du médecin. »

Le plan d'expérience suivi par M. Melsens est d'ailleurs tracé avec une originalité heureuse.

Il se propose d'abord de rendre solubles les composés de plomb ou de mercure que l'économie peut garder et d'en faciliter l'excrétion en les associant à un corps d'une élimination prompte et facile. Il fait choix de l'iodure de potassium que nos organes tolèrent à des doses assez élevées et auquel les reins offrent, comme on sait, un émonctoire rapide.

M. Melsens constate que les principales combinaisons organiques du mercure, celles par exemple du sublimé avec l'albumine, la fibrine, la gélatine, la matière du cerveau, les principes de la bile et du sang sont solubles dans l'iodure de potassium neutre, alcalin, pur ou acide, en dissolution dans l'un des liquides de l'économie.

L'expérience directe réussit moins bien pour les composés plombiques; mais l'analogie fournissait une indication que la pratique a confirmée.

Il s'agissait dès lors de dissoudre de même les composés de mercure ou de plomb fixés dans les organes, et de les entraîner dehors à la faveur de leur dissolution dans l'iodure de potassium. Les faits ont servi parfaitement cette vue ingénieuse; le plomb et le mercure logés dans les organes malades ont été déplacés, éliminés par les urines où l'analyse a pu les découvrir dissous par l'iodure de potassium ou combinés avec lui.

Lorsque les composés de plomb ont été administrés à des animaux et que ceux-ci sont parvenus à un état de maladie assez avancé, on voit la maladie s'aggraver par l'emploi de l'iodure de potassium en excès; cette aggravation des symptômes est l'indice même de la guérison. Le composé métallique rendu soluble reprend toutes ses propriétés toxiques, et l'on arrive à la cure en passant par l'empoisonnement.

On conçoit que la médication de l'iodure doit être dirigée avec ménagement et proportionnée à la force de résistance des médicaments.

Cet empoisonnement par retour peut mettre la vie en danger, et M. Melsens cite un chien qui pouvait résister encore quelques jours à la suite d'une injection assez prolongée de sulfate de plomb, et qui fut tué assez rapidement par l'administration subite de 6 grammes d'iodure de potassium.

L'administration du calomel et du bichlorure de mercure a présenté des résultats analogues.

Les exemples de guérison obtenue chez plusieurs ouvriers atteints d'affections saturnines ou mercurielles sont assez nombreux dans le mémoire de M. Melsens. Il a cru devoir illustrer son travail en y intercalant les *fac-simile* d'un étameur de glace, chez qui le tremblement des membres rendait au début l'écriture illisible, et qui, après onze mois d'une médication par l'iodure, écrivait avec beaucoup de netteté et de fermeté. M. Melsens pouvait se dispenser d'une pareille exhibition de certificats; l'autorité scientifique n'y gagne rien et l'adjonction du nom de M. Guillot était une garantie qui dispensait de tout expédient propre à rappeler la confiance.

409. — Sur de nouvelles conserves de lait; par M. Martin de Lignac (*Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences,* t. XXIX, p. 144).

Voici comment l'auteur s'exprime sur son procédé :

« Pour réussir pleinement, il faut de toute nécessité empêcher la crème de se séparer du lait, soit par le contact de l'air, soit par le fait de la cuisson, lui conserver la propriété naturelle qu'elle a de se dissoudre dans l'eau, la défendre de toute saveur désagréable de recuit ou autre et préserver la conserve, par une fermeture parfaite, de toutes les influences délétères. Voici, en conséquence, le procédé auquel je me suis arrêté. J'évapore le lait, préalablement sucré, en raison de 75 grammes par litre, sur une large bassine chauffée au bain-marie, à une température qui n'excède jamais 100 degrés, et en ayant soin d'agiter incessamment avec une spatule. L'épaisseur de la couche de lait ne doit pas dépasser 1 centimètre. Lorsque le lait est arrivé à la consistance du miel, ou à peu près, qu'il est réduit en raison de 200 grammes en poids pour un litre de lait normal, on l'enferme dans des boîtes en fer-blanc, que l'on soumet remplies à l'ébullition dans un bain-marie pendant dix minutes, et que l'on clôt enfin à la soudure d'étain.

« Pour obtenir le lait normal révivifié, on ajoute une quantité d'eau égale à 4 fois celle de la conserve et l'on porte à l'ébullition. »

410. — Conservation des viandes; par M. de Raineville (*Maison rustique du* XIXe *siècle,* 2e partie, 3e série, t. I, p. 174).

Cette note, malgré sa brièveté, renferme des indications précises; nous la reproduisons en entier :

« Au lieu de la méthode d'Appert, on peut employer, pour con-

server les viandes, un procédé qui consiste à saler la viande de bœuf, à la faire bouillir pendant deux heures dans une chaudière de fonte, à la désosser ensuite et à la déposer dans une cruche de grès vernissé; on verse dessus le bouillon qui reste dans la chaudière et qui doit être fort court, et on recouvre le tout d'une couche de suif ou de saindoux de $0^{m}, 05$ d'épaisseur. La viande ainsi préparée se conserve au moins six mois; elle sert à faire le potage après deux ou trois heures d'ébullition ; on peut la mélanger avec les pommes de terre, sans avoir besoin d'ajouter du sel. — Dans nos climats humides, la viande de porc, salée par le moyen ordinaire, s'altère souvent et peut alors produire des accidents fort graves. Le procédé que nous indiquons et que nous avons vu pratiquer dans le Midi, nous semble propre à préserver cette viande de cette dangereuse altération.

Nous trouvons favorable aux intérêts des classes pauvres le débit de la viande désossée. Souvent ils n'achètent au détail que des bas morceaux et au lieu d'un déchet de 33 pour 100, ils subissent communément une perte de 33 pour 100 et plus.

Lorsque le débit de la viande de bœuf salée, à demi cuite et désossée, sera établi, un pauvre ouvrier, avec 250 grammes de ce bœuf et 500 grammes de pommes de terre, après deux à trois heures de cuisson à petit feu, obtiendra un bon repas pour sa famille.

Ce commerce nouveau pourra commencer en demi-gros par cruches de 6 à 10 kilogrammes.

Au prix actuel des marchés, la viande de bœuf ainsi préparée serait très-convenablement payée à raison de 1 fr. 20 le kilogramme.

Ce procédé a l'avantage de pouvoir être facilement exécuté par la ménagère, car on peut très-bien vendre la peau, le suif, les cornes et les os, et consommer les autres débris dans la famille du cultivateur.

411. — De la conservation des animaux ou de leurs parties ; embaumements (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXXV, p. 169).

Le rédacteur de la *Revue scientifique* a rassemblé, en un chapitre spécial, les divers procédés d'embaumement sur lesquels il fournit tous les renseignements pratiques désirables. C'est un travail que nous croyons utile d'indiquer.

412. — Application de l'hydrogène sulfuré à la destruction des insectes nuisibles aux collections, aux pelleteries et aux étoffes; par M. A. Chavannes (*Bulletin de la Société vaudoise des Sciences naturelles*, n° 21, t. III, 1849, p. 27).

M. Chavannes a résumé très-brièvement ses expériences ainsi qu'il suit : La collection de coléoptères de notre Musée, dont les individus étaient très-attaqués lors de leur placement, se trouve placée dans des cadres garnis de liége. Les larves de dermestes et d'anthrènes se glissent facilement au-dessous de ce liége et rendent illusoire tout nettoyage ordinaire. J'ai dû chercher un moyen de les détruire, qui fût à la fois facile, certain et peu coûteux ; je crois l'avoir trouvé dans l'emploi de l'hydrogène sulfuré.

« Avant de rapporter les expériences auxquelles je me suis livré, j'énumérerai les moyens employés pour prévenir ou arrêter les ravages des insectes en général. — Les soins assidus, le nettoyage, le battage, l'exposition au soleil, sont certainement très-efficaces ; mais, malgré ces soins, on peut constater dans toutes les collections un peu vastes, des dégâts plus ou moins considérables lorsque les cadres et les armoires ne ferment pas parfaitement bien. — Le mercure vif conseillé d'abord par Faraday et le calomel, ces substances qui, déposées dans les cadres, devraient produire une atmosphère mercurielle, n'ont aucune action. Elles n'éloignent pas les insectes, encore moins les tuent-elles. J'ai vu des larves de dermestes vivre pendant longtemps entourées de poudre de calomel. — On enduit quelquefois de savon arsénical ou de sublimé corrosif le corps des insectes ; ce moyen ne préserve que la partie enduite, il détériore plus ou moins les insectes et les épingles, et demande en outre un temps considérable. — Les huiles essentielles de térébenthine, de pétrole, de cajeput et la plupart des essences analogues sont insuffisantes. Le camphre, le tabac en poudre (ou son huile essentielle), l'huile de cumin sont d'assez bons moyens ; il faut les employer à grandes doses et les renouveler fréquemment. Ils contribuent à tenir éloignés les insectes destructeurs, mais ils ne tuent pas ceux qui existent dans une collection. Le camphre a l'inconvénient de gêner le glissement des tiroirs après qu'il s'est condensé sur leurs bords. L'emploi de la chaleur, quoique d'un résultat certain, est long et dispendieux. L'usage d'un four est d'une direction difficile, on risque de brûler les cadres ou de les chauffer trop peu ; cette grande chaleur

rend du reste les insectes trop cassants, les déforme s'ils sont délicats et déjette les cadres qu'on y expose.

« Les fumigations de gaz carbonique sont réputées incertaines ; ce gaz n'est pas proprement délétère et ne tue pas les insectes lorsqu'il est mélangé à l'air atmosphérique. — Les fumigations mercurielles ou sulfureuses, conseillées par Mauduit, sont quelque peu dangereuses ; elles ternissent les couleurs et altèrent les épingles. — L'action éminemment délétère du gaz hydrogène sulfuré, la facilité et le bon marché de sa préparation, m'ont déterminé à essayer son emploi. On sait que tous les animaux plongés dans ce gaz périssent en quelques instants. Son action est d'autant plus énergique que la respiration de l'animal est plus active, et non pas, comme l'ont cru quelques auteurs, d'autant plus que l'animal est plus petit, car c'est par les voies respiratoires que ce gaz pénètre dans le sang dont il détruit les propriétés vivifiantes et qu'il devient ainsi un poison violent pour le système nerveux, dont il anéantit les fonctions. Mis en contact avec les téguments ou les muqueuses du canal digestif, ce gaz détruit également la vie, mais d'une manière moins foudroyante. M. Thénard et Dupuytren ont constaté que $\frac{1}{1500}$ mêlé à l'air suffit pour tuer un oiseau, $\frac{1}{800}$ un chien, $\frac{1}{230}$ un cheval. Parent Duchatelet dit avoir respiré un air qui en contenait $\frac{1}{300}$. Pour obtenir l'hydrogène sulfuré, on emploie une partie de sulfure de fer et deux d'acide sulfurique très-étendu. J'ai soumis diverses espèces d'animaux à l'influence de ce gaz en en faisant pénétrer une portion dans des bouteilles en verre blanc qui les contenaient. Je ne puis rien préciser quant aux proportions du mélange d'hydrogène sulfuré et d'air atmosphérique contenu dans les flacons.

« *Reptiles.* — Un *lacerta agilis* est mort en 5 minutes ; des larves de triton, dans une petite quantité d'eau, ont résisté 15 minutes. La petitesse des vaisseaux pulmonaires, le peu de développement de la respiration chez les reptiles expliquent pourquoi ces animaux existent, comparativement, plus longtemps. Pour les larves de la salamandre, le gaz n'a pu agir que lorsqu'une partie se fut dissoute dans la petite quantité d'eau qui les entourait.

« *Insectes.* — Diptères de diverses espèces ; morts en quelques secondes. Hémiptères notonectes ; en quelques minutes. Lépidoptères et chenilles de diverses espèces ; en quelques secondes. Orthoptères, un criquet ; une minute et demie. Coléoptères de diverses espèces, avec des larves de dermestes, 2 à 3 minutes. Annélides, sangsues, 3 à 4 minutes.

« Afin de voir si des insectes protégés par un tissu de soie épais et de plus engourdis par le froid succomberaient facilement, j'ai introduit dans un mélange d'air atmosphérique et de gaz, des nids de B. *Chrysorrœa ;* six minutes après j'en ai retiré quelques-uns ; les petites chenilles étaient encore vivantes ; après un quart d'heure elles étaient asphyxiées, mais elles sont revenues à la vie après quelques heures. Celles qui sont restées plongées pendant une heure étaient bien mortes. — D'après le résultat de ces expériences, je dois croire que l'action prolongée, pendant quelque temps, d'un mélange d'hydrogène sulfuré et d'air atmosphérique, sera suffisante pour anéantir tous les insectes destructeurs qui pourraient se trouver soit dans les insectes d'une collection, soit dans quelques recoins des cadres ; je crois même que leurs œufs seraient également tués. — Je me suis assuré que le gaz ne nuisait pas aux couleurs des insectes et qu'il n'affectait pas trop les épingles ; j'en ai introduit une bonne quantité dans des cadres contenant des lépidoptères de diverses couleurs et d'autres insectes délicats ; après plusieurs jours je n'ai aperçu aucune détérioration. Je dois rappeler cependant l'action bien connue de l'hydrogène sulfuré sur tous les vernis ou couleurs contenant des sels de plomb.

« La manière de procéder à la désinfection est bien simple : on place dans une caisse, de grandeur suffisante et qui ferme bien, les objets à désinfecter, cadres d'insectes, mammifères, oiseaux, pelleteries, tissus de laine, etc. ; on fait arriver le gaz dans la caisse par un tube partant de la bouteille où se trouve le mélange de sulfure de fer et d'acide sulfurique très-étendu. Au bout d'un ou de deux jours on ouvre la caisse dont on laisse échapper le gaz avant d'en retirer les objets, afin de ne pas être trop incommodé soi-même.

« Bien que M. Milne Edwards ait repoussé, dans une des dernières séances de l'Académie, l'application de l'hydrogène sulfuré à la désinfection du blé attaqué par les charançons, comme dangereuse, je crois qu'elle serait très-efficace et n'offrirait pas de danger en prenant quelques précautions bien simples après la fumigation. L'objection tirée de l'action du gaz sur le blé lui-même et par là, sur sa conservation et sa germination, serait plus plausible. »

413. — Des procédés de désinfection et de l'emploi des matières fécales (*Revue scientifique*, 3e série, t. XXXVI, p. 166).

Cet article présente un extrait d'un ouvrage intitulé : *Recherches historiques sur la construction des fosses d'aisances et l'emploi des matières fécales*, par M. E. Vincent.

On y trouve l'indication de documents nombreux et intéressants relevés avec le plus grand soin, enregistrés avec ordre et que l'on consultera avec utilité dans tous les cas qui se rattachent à ces questions importantes; mais il n'y a ici aucune analyse possible. Nous indiquons l'ouvrage pour qu'on y recoure au besoin.

414. — Gibier empoisonné (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. V, p. 432).

Il y a quelques mois, on trouva, dans certaines parties du Hampshire, des perdrix mortes dans les prés. Au lieu d'être couchées sur le côté (position ordinaire des oiseaux morts), on les trouva debout, la tête élevée, les yeux ouverts, et présentant toutes les apparences de la vie. Cette particularité qui excita pendant quelque temps la curiosité des chasseurs d'alentour, n'eut pas d'autre résultat, jusqu'à l'époque où l'on trouva dans la même position une couvée de dix oiseaux, sur lesquels deux furent envoyés à Londres pour être soumis à l'examen du docteur Fuller.

Il trouva tout d'abord une grande quantité d'arsenic dans les grains de blé que contenait le jabot de ces oiseaux.

Pour s'assurer si leur chair serait vénéneuse pour les individus qui en mangeraient, il en fit cuire une portion et la donna, ainsi que le foie, à une chatte en bon état de santé. Celle-ci la mangea avec avidité; mais au bout d'une demi-heure environ, elle fut prise de vomissements qui se renouvelèrent par intervalles pendant douze heures et lui firent éprouver de vives souffrances. Au bout de ce temps, rien ne put l'engager à manger de cette chair de perdrix; M. Fuller la fit jeûner pendant vingt-quatre heures, mais ce fut en vain, l'animal se refusa obstinément à y toucher. M. Fuller lui donna du bœuf et du lait qu'elle avala promptement. L'auteur s'est d'ailleurs assuré chimiquement de la présence de l'arsenic.

M. Fuller attribue donc ce cas d'empoisonnement à ce que ce gibier s'était nourri de grains de blé qui avaient été immergés dans une solution arsénicale ; et il ajoute avec raison : il est notoire que la plu-

part des marchands de gibier se fournissent par l'entremise des braconniers et autres, qui ont le plus grand intérêt à s'en procurer la plus grande quantité possible. De plus, il est certain que si ces individus trouvaient dans un pré une couvée de perdrix mortes, mais fraîches, et en apparence dans de bonnes conditions, ils n'hésiteraient pas à les envoyer au marchand de volailles, qui les vendrait sans défiance à ses pratiques.

Or, d'après les expériences précédentes, il est hors de doute qu'il se fût manifesté des symptômes graves, pour ne pas dire toxiques, chez les personnes qui auraient mangé de ces oiseaux. Il est évident, en outre, que dans tous les cas de choléra supposé, ou de coliques suspectes qui se déclarent à cette époque de l'année, on doit s'informer si le malade a récemment mangé des faisans ou des perdrix achetés à un marchand de volailles. Ce fait doit entrer aussi comme un élément important dans l'enquête sur un empoisonnement ou une suspicion d'empoisonnement par l'arsenic.

Au point de vue médico-légal, ce sujet a donc une très-grande importance.

M. Taylor a également trouvé de l'arsenic dans la viande de gibier empoisonné par du blé chaulé à l'acide arsénieux, et il est arrivé aux mêmes conclusions que M. Fuller.

En France, la commission nommée par l'Académie des sciences s'assura que la viande d'animaux empoisonnés était nuisible, mais que s'ils vivent assez de temps pour que la totalité de l'arsenic soit éliminée par les urines et les matières fécales, la viande de ces animaux peut être mangée impunément.

415. — Antimoine dans les pâtés de foie gras (*Journal de Chimie médicale,* 3e série, t. V, p. 260).

Ce métal existe dans les pâtés de foie gras, ainsi qu'on pouvait le présumer, lorsqu'on sait l'habitude qu'ont les éleveurs du Mans et de l'Alsace d'ajouter un peu de sulfure d'antimoine à l'alimentation des oies pour en activer l'engraissement. Le sulfure d'antimoine agit sans doute comme l'émétique, dont l'administration a pour effet, ainsi que M. Millon l'a reconnu, d'augmenter considérablement le volume du foie. C'est sans doute cet engraissement factice que le moine Valentin avait en vue lorsqu'il conseilla les préparations stibiées aux bénédictins d'Erfurth pour les remettre de leur maigreur et de leur faiblesse ; mais la dose fut probablement trop forte, et les pauvres bénédictins furent bien en droit d'appeler ce métal *antimoine.*

ADDITIONS.

Nous avions eu le regret de ne présenter, jusqu'ici, aucune analyse des publications excessivement nombreuses auxquelles l'étude de l'éthérisation avait donné lieu. L'importance du sujet était évidente : mais au milieu de ce dédale de faits et de contradictions, il était nécessaire d'attendre le moment où la question se fixerait, où la pratique en aurait consacré les points principaux. Ce moment nous paraît avoir été saisi avec bonheur par M. Velpeau ; nous reproduisons entièrement le résumé qu'il a présenté à l'Académie des sciences. Cet excellent travail marquera, dans l'*Annuaire*, le premier exposé de cette découverte importante ; nous y rattacherons, dans l'avenir, toutes les indications nouvelles qui seront relatives à l'éthérisation.

Des motifs analogues nous ont déterminé à intercaler le rapport fait par M. Bérard, à l'Académie de médecine, sur la gélatine considérée comme aliment. Ce rapport ne contient sans doute aucun fait nouveau ; mais tous les faits connus y sont dissertés avec conscience et talent. Il est utile de rassembler ainsi, de temps à autre, les parties éparses des problèmes de premier ordre : celui de la nutrition est certainement de ce nombre.

416. — De l'éthérisation, par M. Velpeau (*Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, T. XXX).

« Les moyens de rendre l'homme insensible aux douleurs que causent les opérations chirurgicales ont si vivement fixé l'attention du public et des corps savants, depuis quelques années, qu'il ne paraîtra sans doute pas inutile d'examiner où en est aujourd'hui l'état de la science sur ce point. Les philosophes qui, avec Posidonius et sa secte, en nient jusqu'à l'existence, les stoïciens qui la bravent, les physiologistes qui, comme Mojon encore, soutiennent qu'elle est la source du plaisir, n'ont convaincu personne, et la douleur est à présent ce qu'elle a toujours été, ce qu'elle sera toujours : une triste réalité.

« La pensée de soustraire à la douleur les humains qu'on est forcé de soumettre aux opérations que nécessitent certaines maladies, est donc toute naturelle.

« Aussi n'est-ce pas seulement de nos jours, comme beaucoup

de personnes l'ont cru, qu'elle s'est offerte à l'esprit des médecins. L'espoir de rendre l'homme insensible à l'action des instruments chirurgicaux remonte si loin dans l'histoire, qu'on le trouve nettement exprimé dans les plus anciens auteurs. La *pierre* dite de *Memphis*, réduite en poudre et dissoute dans le vinaigre, servait déjà à cet usage, si l'on en croit les Grecs et les Romains; la *mandragore* a surtout joui d'une grande réputation sous ce rapport. La décoction vineuse de mandragore fait dormir et apaise les douleurs; c'est pour cela qu'on l'administre, au dire de Dodonée, à ceux auxquels on veut couper, scier ou brûler quelque partie du corps (1). Dioscoride et Matthiole parlent même de deux espèces de mandragore, l'une que l'on mange, l'autre dont on boit la décoction pour rendre insensible pendant les opérations chirurgicales; et Pline avait dit, avant eux, que le suc épaissi des baies de mandragore engourdit contre la douleur ceux qui doivent subir l'amputation ou la ponction de quelques organes.

« Les chirurgiens du moyen âge étaient fort au courant de l'emploi de certains anesthésiques. Hugues de Lucques, praticien distingué du XIIIe siècle, s'explique très-clairement à ce sujet : Une éponge imbibée des sucs de morelle, de jusquiame, de ciguë, de laitue, de mandragore, d'opium, mise sous le nez, endormait les malades pendant les opérations; on les réveillait ensuite en leur présentant une autre éponge trempée dans le vinaigre, ou en leur mettant du suc de rue dans les oreilles (2). N'avons-nous pas vu, par la communication de M. Julien (3), qu'il y a plusieurs siècles, les Chinois savaient aussi rendre les malades insensibles pendant les opérations.

« Boccace (4) raconte que, de son temps, le chirurgien Mazet de la Montagne, de la fameuse école de Salerne, opérait ses malades après les avoir endormis au moyen d'une eau de sa composition. Des formules ne se sont-elles pas transmises d'âge en âge pour donner à quelques malfaiteurs le moyen d'endormir leurs victimes avant de les dévaliser, ou de les faire périr sans violence? Qui ne sait qu'à la renaissance, certains prisonniers parvenaient à se pro-

(1) Dodonée, *Histoire des Plantes*.
(2) Canope, *Traité des Guides*; 1538.
(3) 12 février 1849.
(4) *Il Decamerone*, 39e Nouvelle.

curer quelques-unes de ces drogues dans le but de supporter, sans douleur, les tortures auxquelles ils étaient condamnés, auxquelles on soumettait alors tant de malheureux? Ne dit-on pas enfin que des empiriques turcs endorment aussi ceux auxquels ils doivent pratiquer la circoncision?

« Si, depuis, toutes tentatives de ce genre ont été dédaignées, il faut s'en prendre à ce que les faits annoncés par Théodoric et par d'autres, manquant de détails précis, d'authenticité suffisante, ont volontiers été rangés parmi les fables ou les actes de sorcellerie, et aussi à ce que l'usage des moyens indiqués était de nature à inspirer de véritables inquiétudes sur le compte des malades qu'on y soumettait. J'ajoute que, selon toute apparence, les résultats n'étaient ni assez complets, ni assez constants, ni assez passagers pour engager les chirurgiens prudents à essayer sérieusement l'emploi de semblables ressources.

« L'activité de l'esprit humain s'est tellement attachée à la question des anesthésiques, au surplus, qu'elle n'a jamais cessé complétement de s'en occuper, et nous allons retrouver dans le siècle actuel le même genre de tentatives, mais avec d'autres substances que dans les siècles passés, sans compter ce que l'on a dit du haschich et du magnétisme.

« En 1818, sir H. Davy (1) ayant fait usage sur lui-même du gaz protoxyde d'azote pour calmer des douleurs de dents, n'hésite pas à dire que l'on pourrait *probablement* employer ce gaz avec avantage dans les opérations chirurgicales. Sans parler de quelques expériences tentées peu de temps après par M. Thénard et d'autres dans l'amphithéâtre de Vauquelin, qui l'essaya aussi sur lui-même, pour vérifier les propriétés anesthésiques et hilariantes de ce singulier corps, il n'est pas douteux au moins qu'un dentiste de Harford, M. H. Wells, s'en servait avec succès dès 1842 ou 1844, pour extraire les dents sans douleur. On a trop oublié, en outre, qu'un Anglais, M. Hickman, se fit annoncer à Paris, vers 1821, comme capable de rendre insensibles à la douleur les malades qu'on opère, en leur faisant respirer certaine substance gazeuse, dont il ne paraît pas, du reste, avoir fait connaître le nom.

« Sous ce rapport, les propriétés de l'éther lui-même n'étaient pas tout à fait ignorées des médecins. Quelques toxicologues,

(1) *Quarterly journal of sc.;* 1818.

M. Orfila, M. Christison, entre autres, avaient constaté que, donné à l'intérieur, et à de certaines doses, l'éther peut rendre les animaux insensibles. Comme calmant, il a souvent été prescrit à l'homme sous forme de vapeur. M. Mérat parle déjà, comme l'avait fait Nysten, d'un appareil, d'un flacon à double tubulure, destiné à faire respirer la vapeur d'éther aux malades pour calmer les douleurs. Un savant Anglais, M. Faraday (1), fait même remarquer que l'inhalation de l'éther agit sur l'homme, comme le gaz protoxyde d'azote, et que son action, exhilariante d'abord, ne tarde pas à devenir stupéfiante.

« Les éléments, les matériaux de la découverte existaient dans la science, et n'attendaient, depuis longtemps, qu'une main hardie ou un heureux hasard pour se dégager de la confusion qui les avait soustraits jusque-là aux regards des savants.

« Ici, comme dans presque toutes les grandes choses qui semblent surgir tout à coup aux yeux du monde étonné, le fait avait été sur le point de le saisir ; mais la question n'étant pas mûre, il avait toujours échappé, et, après chaque effort nouveau, la science était retombée dans son inertie première.

« Néanmoins, l'époque d'une belle conquête scientifique était arrivée ; le temps en avait marqué l'heure : la chimère d'autrefois allait faire place à une éclatante réalité. Il était réservé au nouveau monde, à la ville de Boston, de donner à ce que chacun croyait impossible, la force d'un fait accompli. Deux hommes se sont en quelque sorte associés pour la démonstration du fait. L'un, M. Jackson, chimiste, savant distingué, ayant vu des élèves s'enivrer avec de l'éther et devenir insensibles dans les laboratoires de Cambridge, respire lui-même de la vapeur éthérée pour se guérir de la migraine ou calmer des irritations de poitrine qu'il avait contractées en inspirant du chlore. Ses expériences et ses remarques le portent à conclure que les vapeurs d'éther peuvent rendre l'homme insensible à l'action des agents extérieurs. L'autre, M. Morton, simple dentiste, tourmenté depuis un certain temps du besoin de réaliser le fameux axiome des hommes de sa profession, d'extraire les dents sans causer de douleur, en parle à M. Jackson, dont il avait été l'élève. « Faites respirer de l'éther à vos malades, lui dit ce chimiste, ils s'endormiront, et vous en ferez ensuite tout ce que vous voudrez. » Avec ce

(1) *Quarterly journal of sc.*; 1818.

trait de lumière, M. Morton se met à l'œuvre, imagine ou construit des appareils, se livre à des essais, et parvient bientôt à enlever effectivement sans douleur les dents de ceux qui viennent réclamer l'adresse de sa main. Sûr de son fait, alors, il s'adresse aux chirurgiens de l'hôpital de Massachusets, et leur propose d'appliquer son moyen aux malades qui doivent être soumis à l'action de l'instrument tranchant. On hésite un moment, on accepte ensuite. Sans être complète, une première expérience donne du courage; à la deuxième tentative, le succès ne laisse rien à désirer. Les faits se multiplient en peu de jours, et la question est presque aussitôt résolue que posée ; nulle objection n'est plus possible; les plus incrédules sont obligés de céder à l'évidence; il faut en croire ses yeux : la solution du grand problème est enfin trouvée !

« Ces premiers résultats, obtenus en Amérique, ont bientôt franchi les mers, et ne tardent pas à être confirmés en Angleterre par quelques dentistes et quelques chirurgiens. Nous n'en sommes instruits en France, à Paris, que quelques jours plus tard, ce qui n'empêche pas qu'en moins d'un mois la possibilité de supprimer la douleur pendant les opérations chirurgicales soit démontrée sans réplique dans vingt hôpitaux différents de la capitale.

« Cependant, ainsi qu'on devait s'y attendre, les bienfaits de cette merveille ne furent point exposés au sein des académies sans quelques restrictions. Le fait de l'anesthésie artificielle ne pouvait pas prendre place dans la science, après tout, sans y être soumis à un examen sévère. On ne range point définitivement une telle découverte au nombre des acquisitions utiles, avant de l'avoir étudiée sous toutes ses faces, avant d'en avoir bien pesé la valeur pratique.

« A ce point de vue, l'esprit eut lieu d'être promptement satisfait. Jamais découverte ne fut soumise à un plus vaste contrôle; jamais sujet ne fut travaillé avec plus d'ardeur. Expériences sur les animaux, expériences sur soi-même, expériences sur l'homme sain et sur l'homme malade; médecins et chirurgiens, tout le monde se mit à l'œuvre. Le fait étant facile à répéter à toute heure et en tous lieux, on ne tarda pas à pouvoir compter, dans Paris seulement, les observations par milliers. Maintenant donc que de tous côtés, que sur tous les points civilisés du globe, en Allemagne, en Russie, en Italie, en Espagne, en Portugal, en Turquie et en Égypte même, comme en Amérique, en Angleterre ou en France; que dans les provinces, dans les moindres villages comme dans les capitales; que chez les

particuliers comme dans les grands hôpitaux, l'éthérisation est devenue un accessoire en quelque sorte obligé de toute opération, depuis bientôt quatre années, le nombre des expériences doit être incalculable. Une si riche moisson, une masse si considérable de matériaux ont dû mettre les praticiens à même d'envisager la question par tous ses côtés, d'en isoler tous les éléments, d'en apprécier toute l'importance.

« Que de singularités, que de tableaux variés se sont déroulés aux yeux de l'observateur attentif : tantôt le malade qu'on éthérise a la conscience de l'opération qu'on lui pratique ; il sait qu'il en est le sujet; il en suit, pour ainsi dire, toutes les phases. Un noble Russe avait réclamé mes soins pour une maladie dont les progrès ne pouvaient être arrêtés que par une opération des plus douloureuses. Il s'agissait d'extirper un œil devenu cancéreux. Soumis aux vapeurs anesthésiques, le malade tombe dans un sommeil complet, et l'opération est pratiquée sans qu'il manifeste la moindre douleur. A son réveil, il m'explique ce qui s'est passé en lui : « Je n'avais pas perdu, me « dit-il, la suite de mes idées ; résigné à l'opération, je savais que vous « y procédiez, et j'en suivais tous les temps, non que je sentisse la « moindre douleur ; mais j'entendais distinctement le bruit de votre « instrument qui pénétrait dans les parties, qui les divisait et sépa- « rait ainsi ce qui était malade de ce qui était sain. »

« Ainsi, sauf la douleur et la faculté de réagir, l'intelligence persistait et analysait jusqu'à l'opération elle-même.

« D'autres fois, ce sont des rêves de diverse nature qui bercent les malades ; des songes, qui tantôt ont rapport à l'opération, et qui tantôt lui sont étrangers. Des femmes s'imaginent être au bal ou à quelque concert. Quelques-unes m'ont parlé de visions, tantôt agréables, tantôt pénibles. L'une d'elles se trouvait suspendue dans l'atmosphère et entourée d'une voûte délicieusement étoilée; une autre était au centre d'un vaste amphithéâtre dont tous les gradins étaient garnis de jeunes vierges d'une blancheur éblouissante.

« Une dame qui n'avait manifesté aucun signe de douleur pendant que je la débarrassais d'une volumineuse tumeur du sein, se réveilla en souriant, et me dit : « Je sais bien que c'est fini, laissez- « moi revenir tout à fait, et je vais vous expliquer cela... Je n'ai « absolument rien senti, ajouta-t-elle bientôt, mais voici comment « j'ai su que j'étais opérée. Dans mon sommeil, j'étais allée faire « une visite à une dame de ma connaissance, pour l'entretenir d'un

« enfant pauvre que nous avions à placer. Pendant que nous cau-
« sions, cette dame me dit : « Vous croyez être en ce moment chez
« moi, n'est-ce pas? eh bien, ma chère amie, vous vous trompez
« complétement, car vous êtes chez vous, dans votre lit, où l'on
« vous fait l'opération à présent même. » Loin de m'étonner de son
« langage, je lui ai tout naïvement répondu : « Ah! s'il en est ainsi, je
« vous demande la permission de prolonger un peu ma visite, afin
« que tout soit fini quand je rentrerai à la maison. « Et voilà com-
« ment, en ouvrant les yeux, avant même d'être réveillée tout à fait,
« j'ai pu vous annoncer que j'étais opérée! »

« Quelle source féconde pour la psychologie et la physiologie que ces actes qui vont jusqu'à séparer l'esprit de la matière, ou l'intelligence du corps!

« Au point de vue de la chirurgie, ces rêves se rangent en deux catégories : les uns avec mouvements, avec agitation; les autres avec maintien du calme, et sans réaction musculaire.

« Ils ont mis en lumière un fait étrange. En éteignant la sensibilité, les anesthésiques provoquent ordinairement le relâchement des muscles : aussi nous sommes-nous servis de bonne heure et avec des avantages marqués de l'éthérisation pour favoriser la réduction des luxations et de certaines fractures. J'en avais même inféré dès le principe que l'anesthésie rendrait peut-être quelques services dans la manœuvre des accouchements difficiles, dans le traitement du tétanos, etc... Or, l'expérience a démontré que, chez quelques malades, l'action musculaire est si peu émoussée pendant l'éthérisation, que, gouvernés par leurs rêves, ils se meuvent, s'agitent, se redressent avec force au point de se soustraire aux mains des aides, d'échapper par moments à la sollicitude de l'opérateur.

« Ce qu'il y a de plus insolite, ce qui serait à peine croyable pour moi, si je ne l'avais constaté plusieurs fois, c'est qu'un même malade, soumis à l'action des anesthésiques, ait les muscles comme paralysés sur un point pendant qu'il les contracte énergiquement sur d'autres. Un malade de la ville, auquel j'enlevais une tumeur du bras gauche, était tellement préoccupé de questions électorales, qu'il ne cessa de crier, de se disputer, de remuer avec force la tête, les jambes et même le bras droit pendant toute la durée de l'anesthésie, en même temps que le bras malade restait calme et parfaitement exempt de contractions musculaires. Chez un jeune homme

fort et bien constitué, auquel j'eus à réduire une luxation du coude, nous fûmes frappés de ce singulier phénomène. Assis sur une chaise, il ne cessa point, durant toute l'opération, de se cramponner avec vigueur du pied et du bras sain à la table et contre un pilier voisin, pendant que, de l'autre côté, la luxation se réduisait avec une extrême facilité, que nos tractions ne rencontraient aucune résistance musculaire. On eût dit une intelligence mystérieuse éteignant l'action musculaire là où elle était nuisible, pour l'exagérer en quelque sorte là où elle pouvait servir ou ne pas nuire!

« Au surplus, les rêves de l'anesthésie, les rêves avec mouvements désordonnés surtout, se voient beaucoup moins avec le chloroforme qu'avec l'éther. Encore faut-il ajouter qu'avec le chloroforme les malades, une fois réveillés, ne peuvent plus, en général, rendre compte de ce qu'ils ont éprouvé, ne se souviennent plus d'avoir rêvé. J'en ai vu plusieurs qui criaient, cherchaient à remuer, parlaient distinctement d'objets divers jusqu'à la fin de l'opération, et qui, une fois revenus, ont cru n'avoir rien dit, être restés absolument tranquilles. J'en ai vu aussi cependant qui n'oublient point le sujet de leurs rêves. Une demoiselle du monde, grand amateur de musique, fredonna tout le temps, avec le plus grand calme, un air qu'elle affectionnait, pendant que je lui enlevais une énorme tumeur des profondeurs de la cuisse. A son réveil, elle se rappela très-bien sa chanson, quoiqu'elle fût restée parfaitement insensible à l'action de nos instruments.

« L'emploi de l'anesthésie artificielle s'est tellement et si rapidement popularisé, qu'on en a maintenant fait usage, non-seulement pour toutes les opérations de la chirurgie, mais encore, en médecine, dans le traitement de l'épilepsie, de l'hystérie, de certaines formes de l'aliénation mentale, des affections nerveuses en général. On s'en est servi aussi dans l'art des accouchements, lorsqu'il est nécessaire de venir au secours de l'organisme impuissant, aussi bien que pour épargner aux femmes les douleurs qui servent naturellement de préludes à la naissance de l'homme.

« Mise en pratique par MM. Chailly, Devilliers, P. Dubois, Bodson à Paris, par M. Stoltz à Strasbourg, par M. Villeneuve à Marseille et par d'autres, l'éthérisation ne s'est point encore généralisée dans l'art des accouchements parmi nous. C'est en Angleterre et en Amérique qu'on s'en est occupé avec le plus d'ardeur sous ce rapport, à tel point que M. Simpson, qui, partant d'une expérience de

M. Flourens sur les animaux, a substitué le chloroforme à l'éther en chirurgie, et M. Meigs, accoucheur distingué de Philadelphie, s'en disputent aujourd'hui la première idée.

« Ce n'est ni le moment ni le lieu peut-être d'examiner la portée d'une semblable application de l'anesthésie. Je puis dire toutefois que, pour être admise ici, elle aura plusieurs genres d'obstacles à surmonter. Outre la difficulté du remède en lui-même, on rencontre tout d'abord la loi divine qui, chez les israélites et les chrétiens, veut, d'après la Genèse, que la femme enfante avec douleur. Des théologiens soutiennent, en effet, que, soustraire la femme à cette fâcheuse conséquence de sa première faiblesse, serait un sacrilége. Aussi, en Angleterre, pays où les principes religieux conservent tant de puissance, voit-on M. Simpson en butte aux attaques les plus vives de la part des docteurs de la foi, obligé d'entrer en lutte avec les évêques, et de discuter sérieusement les articles de la Bible.

« Étudiant les résultats naturels de l'éthérisation sur les fluides, quelques expérimentateurs, M. Flourens, M. Amussat en particulier, ont cru que le sang devenait noir, que le sang artériel prenait la teinte du sang veineux tant que dure l'insensibilité, et que l'anesthétisation est, jusqu'à un certain point, comparable à l'asphyxie. Comme ce qui a été dit des animaux sous ce rapport a été soutenu aussi pour l'homme, on a dû se hâter de vérifier des faits aussi sérieux. Des expériences nombreuses, faites par M. Girardin de Rouen, M. Dufay de Blois, M. Renault d'Alfort, paraissent démontrer sans réplique que le sang reste rouge dans les artères, tant que l'animal respire sans gêne, tant que l'appareil employé n'est pas privé d'une proportion convenable d'air. La coloration noire, signalée dans le sang artériel, dépendrait ainsi d'une asphyxie venant compliquer accidentellement l'éthérisation, et non de l'éthérisation elle-même. Les observations que j'ai pu recueillir sur l'homme m'ont conduit à la même opinion.

« Toutes les fois que l'inhalation de l'éther ou du chloroforme s'est faite en pleine atmosphère, avec calme, sans résistance, la figure des malades a conservé sa teinte naturelle, et le sang est resté rouge pendant toute l'opération. Dans les conditions contraires, c'est-à-dire chez les malades qui inspirent mal, qui résistent instinctivement ou par peur à l'entrée libre de la vapeur au fond des bronches, le visage pâlit ou se congestionne, prend quelquefois

même une teinte violacée, et le sang qui s'échappe de la plaie revêt assez souvent, en effet, une couleur plus ou moins vineuse.

« Cette remarque m'a conduit, en ce qui touche le chloroforme du moins, à rejeter le mouchoir, les linges ou compresses, les vessies, employés par beaucoup de chirurgiens, et même les appareils, si ingénieux du reste, construits par nos habiles fabricants, et à me servir uniquement d'une bonne éponge pour l'éthérisation. Tenue près du nez sans le toucher, l'éponge imbibée de chloroforme est tellement perméable, que l'air ne peut éprouver aucune difficulté à la traverser, et que la respiration n'en souffre aucune gêne, qualités qu'on ne trouve point au même degré dans les autres objets adoptés ou proposés.

« Alors même que les expériences sur les animaux n'eussent point inspiré de craintes sur l'emploi des anesthésiques, l'éthérisation ne pouvait pas apparaître dans la pratique sans soulever contre elle de nombreuses objections, une vive opposition.

« Pour ne m'occuper que des objections sensées, je ne répondrai rien à ceux qui repoussent l'éthérisation à cause de l'abus que pourraient en faire les malfaiteurs, par exemple, ou quelque homme de l'art malintentionné, à cause aussi des atteintes que pourraient en recevoir la morale, la probité ou la discrétion, si elle était livrée à des mains maladroites ou à des âmes perverses; mais où en serions-nous si, par cela seul que l'abus d'une bonne chose peut être dangereux, on devait en rejeter l'usage!

« Il n'y a guère lieu de réfuter non plus ceux qui prétendent que la douleur dans les opérations est un mal nécessaire, et qu'il est dangereux d'en empêcher la manifestation. L'humanité ne se soulève-t-elle pas tout entière à l'énoncé d'une telle doctrine! A ce compte, la chirurgie aurait été coupable de tout temps, car ses perfectionnements ont eu constamment pour but de rendre les opérations moins douloureuses en même temps que moins dangereuses. Se contraindre, ne pas se plaindre quand on éprouve une vive douleur, quand on souffre violemment, peut nuire sans doute, mais empêcher la douleur de naître sera toujours un avantage, un bienfait.

« Les animaux reviennent toujours à la santé quand on cesse l'éthérisation aussitôt après que l'insensibilité est obtenue, et ils ne meurent que si, à partir de là, on continue de les éthériser encore plusieurs minutes. Pourquoi en serait-il autrement chez l'homme?

Rendu insensible, le malade en a pour deux, quatre ou cinq minutes. D'ailleurs, si les besoins de quelques opérations spéciales l'exigent, rien ne s'oppose à ce que l'éponge anesthésique soit remise sous le nez de l'opéré, quand il semble sur le point de revenir à lui alors que l'opération n'est pas terminée. On ne voit donc pas, *a priori*, que, bien conduite, l'éthérisation soit de nature à compromettre la vie des malades.

« On invoque cependant des faits en faveur de l'opinion contraire. Des malades éthérisés ne se sont plus réveillés, dit-on, ou ont succombé peu de temps après avoir repris plus ou moins complétement leurs sens. On a cité des faits de ce genre en Angleterre, en Amérique, en Allemagne, en France, en Espagne. Peut-être serait-il possible d'en rassembler quinze aujourd'hui. Nier les faits, ce n'est pas les détruire : j'accepte donc ceux que l'histoire possède; mais je ne les accepte qu'à la condition de les analyser, de les juger.

« Un jeune homme de laboratoire juge à propos de se placer sous le nez un *mouchoir* imbibé de chloroforme pour s'amuser ; il tombe sur le parquet avec son mouchoir collé au nez,et on le trouve mort dans cette position, sans que personne eût pu lui porter secours; il était seul. En quoi l'éthérisation est-elle coupable d'un pareil malheur ? Trois ou quatre des observations relatées sont aussi concluantes que celles-là. D'autre part, on voit à Londres, une femme qui meurt vingt-quatre heures après une opération de taille, et l'on en accuse l'éthérisation, comme si cela ne s'observait jamais chez les malades qui n'ont point respiré d'éther. Un tétanique succombe au bout de six heures, et quoique cet homme fût mourant avant l'éthérisation, on s'en prend au chloroforme. Un homme gravement blessé, encore dans la stupeur, épuisé par une abondante perte de sang, et qu'on éthérise deux fois, succombe avant la fin de l'opération, et l'on affirme que sans le chloroforme rien de semblable ne serait arrivé ; comme si, avant l'éthérisation, des faits pareils ne s'étaient présentés nulle part ! On est allé plus loin : on a mis sur le compte du chloroforme la mort qui est survenue, au bout de deux jours, chez un deuxième tétanique, au bout de douze heures chez un opéré de la hernie, au bout de vingt-quatre heuresche z un autre malade, quoiqu'ils eussent tousre pris leurs sens, et que le dernier se fût même rendu loin de son lit, où il succomba tout à coup. Je le demande à tout observateur impartial, est-ce avec des faits semblables que l'on mettre en évidence la léthalité des agents anes-peut hésiques ?

« Il est vrai que des observations d'un autre ordre ont été produites. Rien, assure-t-on, n'a pu réveiller des malades qu'on avait éthérisés pour de petites opérations, pour des extractions de dents, pour la fente d'une fistule, pour l'arrachement d'un ongle. Que la frayeur s'empare des esprits à l'annonce de malheurs pareils, rien de plus juste. Personne plus que moi ne les déplore, et ne serait plus disposé à rejeter l'éthérisation, s'ils devaient se reproduire souvent, s'il était démontré que l'anesthésie, par elle-même, en soit véritablement responsable. N'en ayant point été témoin, je ne puis les prendre que comme ils nous ont été donnés. Mais, en observateur scrupuleux et sévère, qui tient à dégager la vérité de l'erreur, je ne puis taire les réflexions suivantes :

« D'abord, ces cas malheureux (je parle de ceux dont les détails offrent quelque garantie) ne se sont rencontrés que dans la pratique privée : aucun des opérateurs en renom n'a eu à en déplorer de semblables. Les hommes qui sont à la tête des grands hôpitaux de Saint-Pétersbourg, de Moscou, de Berlin, de Vienne, de Boston, de New-York, de Philadelphie, de Londres, de Dublin, d'Édimbourg, de Montpellier, de Strasbourg, de Paris, n'ont rien observé d'analogue. J'ai mis en usage l'éthérisation, soit à l'hôpital, soit dans ma clientèle particulière plus de cinq cents fois, et jamais il n'en est rien résulté de sérieux pour mes malades. M. Roux, dont je ne crains pas d'invoquer ici la grande autorité, n'a pas été moins heureux dans un nombre peut-être encore plus considérable de cas. La parfaite innocuité de l'éthérisation s'est également maintenue à l'hôpital Saint-Louis, à l'hôpital Saint-Antoine, à l'hôpital des Enfants, à l'hôpital Necker, à l'hôpital de la Pitié, à l'hôpital des Cliniques, à l'hôpital Cochin, au Val-de-Grâce, à Bicêtre, etc., entre les mains de MM. Malgaigne, Jobert, Nélaton, Marjolin, Lenoir, Dénonviliers, Guersant, Laugier, Michon, Chassaignac, Maisonneuve, Gosselin, Baudens, etc. Dans presque tous les établissements sanitaires, les médecins et les accoucheurs ont, en outre, fait usage de l'éthérisation un grand nombre de fois, et toujours impunément ; ensuite une foule d'étudiants en médecine, la plupart des médecins de Paris, des sociétés médicales tout entières, voulant voir individuellement ou collectivement par eux-mêmes ce que produit l'inhalation de l'éther ou du chloroforme, se sont soumis à l'éthérisation, les uns une ou deux fois seulement, les autres un grand nombre de fois. En est-il résulté un seul accident notable? Avec

une expérience si vaste, en présence d'une masse si imposante de faits aussi constamment heureux, n'est-il pas permis de se demander par quelle fatalité des revers fâcheux ne se sont attachés à l'éthérisation qu'entre les mains d'hommes qui en avaient peu l'habitude, qui n'ont eu que de rares occasions d'invoquer son concours?

« Si les malheurs dont on parle n'étaient survenus que dans de graves opérations, ou après une longue éthérisation, à la rigueur on le comprendrait; mais y a-t-il rien de plus vite fait qu'une extraction de dent? Puis, n'a-t-on pas affirmé que, pour quelques cas au moins, l'inhalation du chloroforme n'avait duré que trente secondes, une ou deux minutes au plus. S'il en était ainsi, aucun chirurgien n'oserait en faire usage, car l'éthérisation exige toujours au moins quarante secondes, et quelquefois jusqu'à quatre et cinq minutes, que l'opération à pratiquer soit petite ou grande. D'ailleurs il existe à Paris des dentistes, deux entre autres, qui ont éthérisé de deux à trois mille clients, et qui pourtant n'ont point rencontré de ces malheureuses catastrophes dont se sont emparés avec tant d'ardeur les antagonistes de l'éthérisation.

« Dans les opérations rapides, l'anesthésie doit être si courte, que je ne m'en explique point du tout le danger.

« Est-ce à dire pour cela que l'inhalation des anesthésiques connus soit absolument dépourvue d'inconvénients, puisse être livrée sans péril à toutes les mains, appliquée indistinctement à toutes les espèces d'opérations et d'individus. Nullement. Nous avons eu bien soin, au contraire, M. Roux et moi, d'avertir, dès le principe, que des agents, à la fois si puissants et si merveilleux, n'étaient pas de nature à pénétrer impunément dans l'économie, et qu'autant ils pourraient être utiles employés à propos, autant ils seraient nuisibles employés à contre-temps ou sans méthode.

« Maintenant, comme alors, leur usage ne me paraît pas prudent, par exemple, pour les opérations qui doivent être pratiquées dans la bouche ou dans le gosier, dans les fosses nasales ou sur le larynx et la trachée, à cause des besoins que peut avoir le malade de repousser au dehors le sang qui tend à lui envahir les voies respiratoires. Sans le désapprouver, je ne le conseille pas cependant, quand on doit agir sur les yeux, les paupières ou les lèvres, quand on veut procéder à la recherche de quelques artères, et pour les opérations qui se pratiquent chez des individus très-affaiblis, soit par la maladie, soit par l'âge.

« Ajouterai-je que, d'une manière générale et pour dire toute ma pensée, je ne le conseille à personne ; que, toutes choses égales d'ailleurs, j'aime mieux opérer sans éthérisation qu'avec éthérisation.

« Beaucoup de médecins, les gens du monde surtout, croient volontiers qu'en présence d'un malade éthérisé, le chirurgien est plus libre, plus maître de ses mouvements qu'avec ceux qui conservent leur intelligence ; c'est une erreur : l'anesthésie trop prolongée exposant à quelques dangers, l'homme de l'art a naturellement hâte d'en finir, et ne peut pas se défendre d'un certain degré de préoccupation tant que dure l'opération. S'il convient de varier la position du corps, de questionner le malade, de lui adresser quelques recommandations ; si, d'une façon ou d'une autre, on a besoin de son concours, du concours de sa volonté, l'opération une fois commencée, l'homme éveillé vous entend, vous obéit, et s'abstient presque toujours des mouvements qui pourraient nuire ; tandis que rien de tout cela n'est possible sur un malade endormi.

« Ce n'est donc pas pour leur satisfaction personnelle que les chirurgiens sont si partisans de l'éthérisation, ce n'est donc pas non plus pour faciliter le manuel opératoire que les malades doivent la demander. En d'autres termes, les personnes qui n'ont pas peur de la douleur, ou qui, du moins, la supportent sans trop de craintes, auront raison de ne point se faire éthériser. Pour les autres, et c'est incomparablement le plus grand nombre, je n'hésite jamais, pour peu que l'opération en vaille la peine ; j'y ai même recouru quelquefois pour de très-légères opérations, attendu que, selon moi, le besoin de l'éthérisation est plutôt en raison du degré de crainte, de la pusillanimité du malade que de la gravité de l'opération. Ne voit-on pas chaque jour, dans les hôpitaux comme dans la clientèle privée, des personnes qui redoutent la ponction d'un abcès, l'arrachement d'une dent, l'introduction d'un stylet au fond d'une fistule, autant que d'autres l'amputation d'une cuisse ?

« Même restreinte dans les limites que je viens d'indiquer, l'éthérisation comptera encore comme bienfait inappréciable dans l'histoire de l'humanité. Pour en saisir la portée, il suffit de songer au nombre de malades qui reculent indéfiniment, effrayés qu'ils son par l'image de la douleur, devant une opération pourtant indispensable. Délivrée de cette terreur, l'espèce humaine sera libre dorénavant de choisir à temps le remède le plus convenable pour la soustraire à quelques-uns des maux qui tendent à la détruire.

« Ceux qui accusent sans preuve suffisante l'éthérisation, qui s'efforcent d'en éloigner les esprits, ignorent-ils qu'on peut mourir de douleur, que la douleur épuise, que dans les opérations une douleur excessive ou longtemps prolongée est toujours une complication grave? Songent-ils bien à la perplexité affreuse où ils mettent les êtres craintifs, nerveux, sensibles, pusillanimes, qui se voient dans l'alternative de se résigner à des douleurs qu'ils ne se croient pas capables de supporter, ou de se soumettre à l'emploi d'un préservatif qu'on leur présente sous des couleurs si noires?

« Les contempteurs de l'anesthésie allant jusqu'à supposer que les chirurgiens cachent les dangers de l'éthérisation de peur d'en détourner les malades ou pour se ménager un plus grand nombre d'opérations, ne peuvent parler ainsi que par irréflexion. Y a-t-il un homme au monde, en effet, qui puisse trouver de l'agrément à porter le fer ou le feu sur son semblable, autrement qu'avec la ferme conviction de lui être utile? Qui donc peut être plus intéressé au succès d'une opération que le chirurgien qui la pratique? Qui donc éprouve plus de satisfaction, plus de bonheur que le chirurgien lorsque le malade confié à ses soins guérit sans obstacle? Qui donc est plus malheureux au contraire, éprouve plus d'angoisses que l'homme de l'art, alors que des accidents ou des catastrophes viennent déjouer les plans qu'il avait conçus, lorsque ses opérés courent des dangers ou succombent? J'en appelle sur ce fait à la conscience publique.

« Est-il possible d'admettre, ensuite, qu'un chirurgien quelconque consente de gaîté de cœur à user d'un moyen si redoutable, s'il ne se croyait pas maître d'en gouverner l'action? Qui donc enfin doit le mieux connaître, à intelligence égale, ce que peut ou ce que ne peut pas l'éthérisation, des chirurgiens qui s'en servent tous les jours, qui l'ont appliquée plusieurs centaines de fois, ou de ceux qui l'accusent sur de vagues rumeurs sans l'avoir expérimentée sérieusement?

« En somme, les opérateurs n'ont nul besoin d'amoindrir les inconvénients de l'anesthésie pour la répandre : en réalité, nous sommes bien plus souvent obligés de la refuser que d'y engager le malade. C'est à tel point, qu'à l'hôpital, hommes et femmes la réclament avec instance; que j'en ai vu se jeter à mes genoux et me supplier en pleurant de ne pas leur refuser ce secours, se plaindre avec amertume même de ce que je ne voulais pas leur accorder ce qu'ils avaient vu mettre en usage chez tel ou tel camarade des lits voisins, quand par hasard j'ai trouvé l'éthérisation contre-indiquée.

« On peut donc être parfaitement rassuré là-dessus. Les avantages de l'éthérisation n'ont nul besoin d'être exagérés ou embellis. Avec la connaissance que le public en a déjà, les chirurgiens n'en seraient guère partisans, que les malades sauraient bien nous forcer à en faire usage, et je ne crains pas d'être démenti par l'avenir en affirmant que c'est, dès à présent, un fait acquis dont l'art ne se dessaisira plus.

« De nouvelles formules en seront données, on en variera les agents, elle se simplifiera sous l'influence du progrès naturel des sciences; mais l'éthérisation restera comme un des plus grands bienfaits dont la chirurgie ait doté le monde dans la première moitié du XIXe siècle (1). »

417. — Rapport sur la gélatine, considérée comme aliment; par M. Bérard (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XV, p. 367.)

La gélatine préparée aux dépens des os, par l'un des procédés usités aujourd'hui dans les arts, peut-elle être employée avec quelque avantage dans l'alimentation de l'homme? Une certaine dose de gélatine peut-elle remplacer, dans le bouillon, les principes solubles qu'une quantité déterminée de viande aurait abandonnés à ce liquide? Voilà, je pense, comment il convient de poser la question aux points de vue hygiénique et économique. Deux routes pouvaient conduire à sa solution : rassembler et comparer les documents nombreux que la science possède sur cette matière, ou bien expérimenter, à nouveau, sur les animaux dont le régime se rapproche de celui de l'homme. Nous avons dû éviter de nous engager dans la voie expérimentale. En admettant, en effet, que votre commission de la gélatine fût douée du même degré d'activité dont on a fait preuve, dans la publication de ses recherches, sa sœur de l'Académie des sciences, l'administration des hospices de Toulouse courrait quelque risque de rester encore pendant plusieurs années incertaine de savoir si elle doit achever son appareil ou régler les mémoires de son architecte. Heureusement, les essais nombreux tentés sur l'homme, les expériences pratiquées sur les animaux vivants nous offrent des éléments suffisants pour la solution du problème.

La gélatine, en effet, est de tous les principes immédiats celui

(1) Voyez l'important ouvrage de M. le professeur Bouisson, *Traité théorique et pratique de la méthode anesthésique appliquée à la chirurgie et aux différentes branches de l'art de guérir*; Paris, 1850, 1 vol. in-8.

qui, au point de vue diététique, a le plus souvent éveillé la sollicitude des savants et des administrations préposées à l'assistance publique. On ne s'est pas seulement occupé de déterminer si *seule* elle pouvait nourrir; on a dû rechercher encore, et c'était même le point capital, si, associée à d'autres aliments, elle contribuait pour sa part, à la réparation du corps. L'emploi si répandu de cette substance jetait un vif intérêt sur ses recherches; elles avaient d'ailleurs un côté scientifique que je demande la permission de signaler.

Y a-t-il quelque raison plausible d'élever des doutes sur les propriétés alibiles de la gélatine? Oui, messieurs; la gélatine diffère, à quelques égards, des autres substances azotées qui font partie de nos aliments. Nos organes, vous le savez, ne renferment pas de gélatine, mais seulement des parties susceptibles de se convertir en gélatine entre les mains du chimiste ou dans les préparations culinaires. Or, nous n'avons pas la preuve que ce *produit artificiel* jouisse de la faculté de se reconstituer à l'état de tissu organique, par le fait de la digestion et de la nutrition. Ce n'est pas tout : la gélatine n'est pas une combinaison *protéique;* elle ne contient ni phosphore ni soufre, et, d'après cette considération encore, il y a lieu de supposer qu'elle ne peut se transformer ni en muscle, ni en cerveau, ni en nerf, ni en fibrine du sang, ni en albumine du sang, toutes substances qui sont *protéiques,* c'est-à-dire formées d'un principe quaternaire azoté auquel s'ajoute une certaine proportion de phosphore et de soufre.

Nous n'ignorons pas que les idées de Mulder sur la *protéine,* après avoir obtenu l'assentiment de la plupart des chimistes et physiologistes allemands, paraissent avoir perdu quelque peu de leur faveur auprès d'eux, et qu'elles n'ont été acceptées que par un petit nombre de nos compatriotes. Mais les critiques ont porté sur le mode de combinaison des éléments, et non sur leur nature, et cela suffit pour notre argumentation. La gélatine, en un mot, n'appartient point à la série des composés albuminoïdes.

Loin de nous la pensée d'engager la responsabilité de l'Académie sur des vues purement théoriques ou des inductions. Si nous avons touché en passant le côté scientifique de la question, c'est que nous ne voulons pas qu'on puisse même insinuer que cette savante assemblée ne l'a pas aperçu. Voyons donc maintenant la partie expérimentale, pratique ou médicale du sujet. C'est à elle surtout que nous allons demander une solution.

Le fameux digesteur de Papin avait révélé, depuis plus d'un siècle, que les os contiennent une notable quantité de matière organique, lorsqu'au début de notre première révolution on s'occupa des moyens d'extraire cette matière organique et de l'utiliser. Changeux, Grenet, Darcet père, Proust, Cadet de Vaux, rivalisèrent de zèle pour atteindre ce double but, et le gouvernement s'associa à ces louables tentatives. On croyait alors qu'une livre d'os donne autant de bouillon que six livres de viande, car on calculait les propriété alibiles de bouillon sur les proportions de gélatine qu'il contenait, et, chose véritablement extravagante, on ne mettait pas en doute que le bouillon d'os ne fût préférable au bouillon de viande sous les rapports diététiques.

Au procédé de Papin, qui était dispendieux, dangereux, et qui donnait une gélatine altérée par l'excès de la chaleur, on avait substitué l'emploi des acides pour extraire la gélatine, lorsqu'en 1817, M. Darcet, continuateur des travaux de son père, appliqua en grand l'action de la vapeur à la préparation de la gélatine des os. Cette gélatine prit le nom, un peu décevant peut-être, de *gélatine alimentaire.* Grâce à l'application de son procédé, on pouvait, suivant M. Darcet, *de quatre bœufs en faire cinq.*

Joignez à cette proposition séduisante l'approbation donnée, fort légèrement sans doute, par l'ancienne Faculté de médecine de Paris à la gélatine de M. Darcet, et vous ne serez point étonnés que de toutes parts, dans les maisons hospitalières des provinces comme dans les grands hôpitaux de la capitale, des appareils aient été établis pour extraire des os, à l'aide de la vapeur, la gélatine qui dut remplacer dans le bouillon des malades les principes solubles qu'une certaine quantité de viande y aurait abandonnés. Ainsi, une dose de bouillon qui aurait exigé 2 kilogrammes de viande, par exemple, était obtenue avec 500 grammes de viande seulement, et 60 grammes de gélatine sèche, lesquels tenaient lieu de 1,580 grammes de viande. La viande qui n'était pas entrée dans le pot-au-feu était alors distribuée sous une autre forme aux malades.

Mais bientôt il y eut des plaintes dans divers établissements, et j'appelle sur ce point toute l'attention de l'Académie. Ces plaintes, formulées dans un excellent rapport des médecins de l'Hôtel-Dieu, portaient sur l'apparence louche de ce bouillon, sur son odeur et sa saveur peu agréables, sur sa putrescibilité, sur la teinte rouge qu'il donnait à la chair qu'on y faisait cuire, sur ce qu'il ne restaurait

pas bien, sur ce qu'il donnait de la soif, troublait la digestion et causait de la diarrhée.

Déjà quelques établissements avaient fait démonter leurs appareils; pourtant la confiance n'était pas complétement détruite, et des milliers de rations étaient distribuées journellement à Paris, lorsque M. Donné (séance de l'Académie des sciences du 6 juin 1831) annonça à l'Academie des sciences, d'après des expériences faites sur lui-même et sur des chiens, que la gélatine était peu nourrissante et que peut-être elle ne l'était pas du tout. M. Donné avait introduit la gélatine pour une notable proportion dans son régime: il avait rapidement perdu deux livres de son poids; il s'était senti continuellement tourmenté par la faim, et avait même éprouvé de véritables défaillances. Une tasse de chocolat et deux petits pains à café l'avaient mieux nourri que deux litres et demi de bouillon à la gélatine, accompagnés de 80 à 100 grammes de pain. Quant aux chiens mis en expérience, ils avaient promptement manifesté du dégoût pour la gélatine, et s'étaient enfin laissés mourir auprès de cet aliment sans y toucher.

Trois ans plus tard, M. Gannal (séance de l'Institut du 1er septembre 1834, et *Gazette médicale*, 1834, p. 587), fabricant de colle forte, ayant fait la remarque que les rats ne touchaient ni à la gélatine ni à la colle, conçut aussi quelques doutes sur les vertus nutritives de cette substance. Désireux de les éclaircir, il se mit, avec cinq personnes de sa famille et quelques élèves du Val-de-Grâce, au régime de la gélatine, qu'il associait à une certaine proportion d'autres aliments. Mais il ne put tenir longtemps à cette nouvelle alimentation. Il n'alla pas au delà de la soixantième expérience, et les membres de sa famille y avaient renoncé plus tôt. L'introduction de la gélatine dans le régime ne permet point, suivant M. Gannal, de diminuer la quantité d'aliments dont on fait habituellement usage, et cette addition devient même nuisible quand elle est faite en très-grande quantité. Ces expériences avaient eu pour témoin M. Sérullas.

Pendant que ces recherches concouraient à ébranler la confiance qu'on avait eue jusqu'alors dans les propriétés nutritives de la gélatine, un travail remarquable auquel avait pris part un homme extrêmement ingénieux et habile, tendait à réhabiliter en partie cette substance dans l'opinion des physiologistes et des économistes: nous voulons parler du mémoire de MM. W. Edwards et Balzac (*Recherches expérimentales sur l'emploi de la gélatine comme substance*

alimentaire, mars 1833. *Arch. gén. de méd.*, 2e série, tom. I, p. 313); ces savants ont expérimenté sur des chiens, qu'ils ont eu soin de peser avec des balances très-sensibles pendant toute la durée des expériences. Comme la gélatine administrée seule eût dégoûté les animaux, ils lui ont associé une certaine quantité de pain blanc (vous savez que le pain blanc donné seul ne peut suffire à la nutrition des chiens). Les animaux soumis à ce régime se sont amaigris en conservant l'apparence de la santé. Mais si l'expérience eût été continuée, l'amaigrissement eût atteint la limite où d'ordinaire il est mortel dans les cas de nutrition insuffisante. Si les expériences étaient faites sur de jeunes chiens, leur poids augmentait un peu, mais leur accroissement était moindre qu'avec la nourriture ordinaire de l'animal.

Pour faire la part de la gélatine et celle du pain, dans ces résultats, ils supprimèrent la gélatine en ne laissant à l'animal que le pain, l'eau et le sel. L'amaigrissement marcha plus vite qu'avant la suppression de la gélatine. La conclusion de cette première partie du travail était : 1° que le régime du pain et de la gélatine est *nutritif*, mais *insuffisant*; 2° que la gélatine associée au pain a une part relative dans les qualités nutritives du mélange.

Mais nous voici arrivés au résultat le plus étonnant de ces expériences, et je dirais aussi le plus satisfaisant s'il eût été confirmé. Les animaux soumis au régime indiqué plus haut sont sur le point de succomber. On substitue au bouillon de gélatine une même quantité de bouillon de viande, en conservant la même dose de pain : l'animal reprend de la force, il augmente de poids, il revient à la santé. Or, qu'avez-vous fait dans cette expérience ? — Vous avez (dit W. Edwards) remplacé une dissolution de gélatine par une dissolution de gélatine, avec cette différence que la gélatine du bouillon de viande est aromatisée par les principes sapides des chairs et notamment par l'osmazôme. Mais, dit encore W. Edwards, ce n'est pas l'osmazôme qui a nourri; ce principe est en trop petite quantité dans le bouillon. W. Edwards pense que l'osmazôme a développé la propriété nutritive de la gélatine. D'après cette idée, il suffirait d'ajouter quelques cuillerées de bouillon de viande à un bouillon de gélatine des manufactures pour développer dans celle-ci une faculté nutritive qu'elle possédait, en quelque sorte, à l'état latent. Dans un travail plus récent, W. Edwards (séance de l'Institut du 16 février 1835, et *Arch. gén. de méd.*, 2e série, tom. VII, p. 246) a essayé

d'apprécier, à l'aide du dynamomètre, l'influence immédiate de l'administration de la gélatine sur la force musculaire. Trente et un soldats d'une compagnie du centre et une compagnie de grenadiers se prêtèrent à ces essais, dont M. Edwards crut pouvoir conclure que la gélatine a une action réparatrice.

Si l'Académie paraissait disposée à attacher quelque importance à ces derniers résultats, je l'informerais qu'en 1835 M. Dufilholin (séance de l'Institut du 23 février 1835) a répété avec le dynamomètre de Régnier les expériences de M. Edwards, et qu'il n'a point vu que l'alimentation par la gélatine ait eu sur l'état des forces l'influence que ce savant lui avait attribuée.

L'Académie des sciences n'avait pas cru devoir rester simple spectatrice du mouvement qui se produisait autour d'elle, et dont les résultats venaient si fréquemment à l'ordre du jour de ses séances. Elle avait voulu expérimenter de son côté, et avait désigné, à cet effet, une commission dite *de la gélatine.*

Après dix ans de silence, cette commission a publié un travail fort important (Rapport fait à l'Académie des sciences au nom de la commission dite de la *gélatine.* — M. Magendie rapporteur. Séance du 2 août 1841), dont les conclusions sont peu favorables à l'opinion soutenue par M. Darcet et par M. Edwards. En effet :

1° Les chiens se laissent mourir de faim à côté de la gélatine dite alimentaire, après en avoir ou non essayé pendant les premiers jours.

2° Si, au lieu de cette gélatine insipide, on donne l'agréable gelée que les charcutiers préparent par la décoction de parties de porc et d'abatis de volailles, les chiens la mangent comme nous, avec un plaisir extrême, les premiers jours, puis ils n'y touchent plus et meurent vers le vingtième jour, presque aussi vite que s'ils n'avaient pas mangé.

3° Si l'on associe la gélatine, en notable quantité, à une petite proportion de pain ou de viande, ou de l'un et de l'autre, les animaux vivent plus longtemps, mais ils maigrissent et finissent par succomber du soixantième au quatre-vingtième jour.

4° Enfin, si l'on expérimente comparativement avec le bouillon de la Compagnie hollandaise, préparé avec de la viande seule, et le bouillon de l'hôpital Saint-Louis, préparé, comme il est dit plus haut, avec une petite proportion de viande et un équivalent de gélatine (l'un et l'autre bouillon associés au pain), on constate que les

chiens qui maigrissent en usant de la soupe à la gélatine reprennent leur embonpoint et leur force, en recevant celle qui ne contient que le bouillon de la Compagnie hollandaise.

D'autres faits, les uns expérimentaux, les autres de chimie organique, et applicables au sujet qui nous occupe, se sont produits depuis la publication du travail de l'Académie des sciences.

L'Institut du royaume des Pays-Bas, consulté par le ministre, a publié par les soins de MM. Vrolik, Swart et Van Breda (*Arch. gén. de méd.*, 4e série, t. IV) un rapport dont les conclusions corroborent celles de l'Institut de France. La gélatine obtenue par l'action de la vapeur sur les os réduits en fragments avait, malgré les soins apportés à sa préparation, une saveur peu agréable, et que ce sel n'améliorait pas; elle avait aussi une grande disposition à se putréfier. On lui associait d'autres aliments, mais à doses insuffisantes pour entretenir la nutrition. La conclusion du rapport est que « la gélatine n'a aucune propriété nourrissante quand on en prend isolément, et qu'elle n'en reçoit pas si on la combine avec d'autres substances. »

Enfin, M. Devresse, pharmacien à l'hôpital militaire de Saint-Denis, a écrit dans le même sens à l'Académie des sciences de Paris (séance de l'Institut, du 3 octobre 1843) : après avoir reconnu qu'il était suffisamment nourri en se mettant au régime du bouillon de bœuf et du pain, il a remplacé le bouillon de bœuf par le bouillon de gélatine ; cela ne calmait la faim que pendant trois quarts d'heure, au bout desquels il éprouvait des borborygmes, des éructations, de la soif. Une certaine quantité de pain le nourrissait aussi bien que la même quantité de pain associé à la gélatine.

Vous penserez peut-être, messieurs, que si cet ensemble de faits ne vous permet pas de dire que la gélatine est absolument dépourvue de propriétés alibiles, il vous autorise à prononcer que cette substance extraite des os, au moyen de la vapeur, constitue un mauvais aliment, et qu'il n'y a pas lieu d'encourager la construction d'appareils destinés à l'introduire dans le régime des hôpitaux. La gélatine obtenue par l'action des acides sur les os donnerait-elle de meilleurs résultats? Nous ne le pensons pas. Sans doute, ainsi que l'a fait observer M. Soubeiran, cette gélatine, extraite des os frais par l'acide chlorhydrique, et mise encore humide dans la marmite, donne un bouillon très-clair, mais cela n'ajoute rien à ses propriétés réparatrices. Si, en effet, on donne à des chiens la trame organique d'un os qui a été privée de sa matière terreuse par un acide affaibli,

cette trame organique ne les nourrit pas, à moins pourtant qu'elle ne soit empruntée aux os des pieds de mouton, lesquels conservent une matière animale insoluble qui est, sans doute, digérée et assimilée. Chose remarquable! les os de la tête du bœuf ou du mouton, donnés pour toute nourriture à des chiens, les entretiennent en santé, et cependant la matière animale extraite de ces os par la vapeur ou les acides ne peut suffire à la conservation de la vie. C'est que les os contiennent, avec les sels et la matière animale susceptible d'être convertie en gélatine, une matière grasse et une notable quantité de sang, lequel est très-composé lui-même. L'estomac, d'ailleurs, s'accommode mieux d'une partie organisée, qu'il élabore, à sa manière et à son profit, que de la gélatine du chimiste.

Il reste, messieurs, un point assez important à éclaircir. Le bouillon de viande est gélatineux; il en est de même de celui qu'on forme en faisant dissoudre dans l'eau la matière obtenue par l'action de la vapeur sur les os. Le premier, uni au pain, restaure; le second ne jouit pas de cette propriété. A quoi tient cette différence? Nous pourrions répondre que si, pour le chimiste, la matière tenue en dissolution dans l'eau qui a bouilli avec de la chair, et la matière extraite des os, sont une seule et même substance, la *gélatine*, cela n'est plus *chose identique* pour notre estomac qui retire du bouillon de bœuf des principes réparateurs et qui ne se trouve pas bien du bouillon préparé avec la gélatine des os. Mais les progrès de la chimie organique nous offrent une solution plus satisfaisante de la difficulté que nous venons de soulever. Berzélius a signalé dans la chair un assez grand nombre de matières extractives qu'elle doit céder au bouillon. Lorsqu'on a obtenu un extrait aqueux de viande, si l'on traite cet extrait par l'alcool absolu, on enlève au moins deux matières azotées dont l'une précipite par le bichlorure de mercure, et l'autre par l'acétate de plomb. L'alcool faible enlève ensuite une troisième matière azotée qui, chauffée, répand l'odeur de viande rôtie. Enfin ce que les deux alcools ont laissé contient encore plusieurs principes extractifs, parmi lesquels figure la *zomidine*.

L'osmazôme de M. Thénard est un composé de plusieurs de ces substances.

Des documents importants sur la composition de la chair ont été adressés, sous forme de lettre, par M. Liebig à M. Gay-Lussac (séance de l'Institut du 28 février 1847). Plus récemment, on a donné la traduction d'un mémoire fort étendu du même auteur sur

les principes des liquides de la chair musculaire. La *créatine* que M. Chevreul a découverte dans le bouillon de viande a été trouvée par M. Liebig dans la chair du bœuf, du veau, du mouton, du cochon, du cheval, du lièvre, de la poule et du brochet. Ainsi, sa présence dans la chair n'est pas accidentelle, comme l'ont cru Berzélius (*Traité de Chimie*, tom. IX, p. 589) et Schlossberger (*Annalen der chemie und pharmacie*, tom. XLIX, p. 343). Cette substance existe dans le bouillon de viande qui nourrit et n'existe pas dans le bouillon de gélatine improprement nommé alimentaire. Sur mille parties de chair hachée, l'eau froide en dissout soixante parties. Cette même quantité de chair ne céderait pas plus de six parties de gélatine à l'eau bouillante. La *créatinine*, *l'acide inosique*, qui possède une saveur de bouillon très-agréable, figurent au nombre des parties solubles de la chair, et nous ne devons pas oublier les principes volatils odorants signalés par M. Chevreul.

Nous nous empressons de reconnaître que si ces matières extractives sont nombreuses dans le bouillon de viande, leur proportion y est bien peu considérable, car l'eau bouillante en enlève moins à la chair que l'eau froide. Ce que nous tenions à constater, c'est qu'il ne faut pas assimiler le bouillon de viande au bouillon de gélatine, et que ces deux liquides doivent avoir une action différente sur l'économie.

L'insuffisance de la gélatine dans l'alimentation provient-elle de ce que cette substance se digère mal, ou de ce que le produit de la digestion est impropre à la nutrition ? Cette question pourrait être négligée en ce qui concerne les conclusions du rapport, mais l'Académie nous permettra sans doute de lui consacrer un petit paragraphe.

On a imaginé dans ces derniers temps une sorte de *criterium* fort ingénieux, je l'avoue, pour constater si une substance organique introduite dans le sang est ou non mise à profit pour les actes de la vie organique. Cette substance est-elle soumise à l'assimilation, ou bien encore fournit-elle un aliment pour cette combustion lente dont les animaux vivants sont le foyer, elle est détruite dans le sang au bout d'un certain temps; dans le cas contraire, elle passe en substance, et non altérée, dans les urines où on la retrouve. Injectez une dissolution de sucre de cannes dans le sang, à l'exemple de M. Cl. Bernard, ce sucre sortira par les urines sans que l'économie en ait tiré parti. Injectez une dissolution de glucose ou sucre de raisin,

celui-ci ne passera pas par les urines, il sera détruit dans le sang, pour peu que ce liquide ait son degré d'alcalinité normal. Que si le sucre de cannes a éprouvé l'action du suc gastrique avant d'être injecté dans les veines, il ne passe plus par les urines. L'albumine liquide introduite dans le sang est éliminée par les reins : a-t-elle été modifiée par une digestion artificielle dans le suc gastrique, l'animal dans les veines duquel on l'injectera ne sera pas atteint d'albuminurie.

Je n'ai pas besoin de dire à l'Académie quel intérêt allait s'attacher à ce genre d'épreuve, si la gélatine y était soumise à son tour. Des expériences sur ce sujet ont été faites par M. Cl. Bernard, en présence de M. Darcet qui, en préconisant l'usage de la gélatine alimentaire avec un zèle digne d'une meilleure cause, donnait au moins l'exemple de ce qu'il y a de plus respectable au monde, le culte de la mémoire d'un père et le désir ardent d'être utile à l'humanité. Quel ne dut pas être le désappointement du digne philanthrope, lorsqu'il vit s'échapper en nature et mélangé aux produits de la sécrétion rénale, le précieux aliment sur les vertus réparatrices duquel il avait tant compté ! L'introduction directe de la gélatine dans le sang occasionnait même un accident qu'on n'avait point observé en expérimentant avec l'albumine : c'était le vomissement qui se reproduisait, à intervalles, pendant tout le temps où le système vasculaire contenait de la gélatine. Ces expériences, à la vérité, ne jugeaient pas la question, elles montraient que la gélatine, mise directement dans le sang, en était éliminée comme un corps étranger; mais cette gélatine n'avait pas éprouvé l'action du suc gastrique, et il devenait important de rechercher si cette substance, introduite dans l'estomac, était absorbée purement et simplement (et alors il faudrait désespérer de ses vertus nutritives), ou si elle y était modifiée dans ses propriétés chimiques. Pour la solution de ce nouveau problème, qui n'avait peut-être pas été posé au point de vue qui nous occupe ici, la science nous offre des documents d'où il résulte que la gélatine ne se digère pas à la manière des matières albuminoïdes, et que pourtant elle n'est pas réfractaire à l'action du suc gastrique. En effet, en examinant attentivement les résultats des expériences de Tiedemann et de Gmelin sur les animaux, de Beaumont sur un homme atteint de fistule gastrique, de M. Blondlot sur des chiens porteurs de fistules établies artificiellement, nous ne voyons point que le suc gastrique coagule la gelée

de viande avant de la dissoudre, nous ne voyons point se former cette matière molle, pultacée, qui appartient à l'une des périodes de la digestion des matières albuminoïdes. Très-peu de temps après que la gelée a été mise en contact avec le suc gastrique, soit au dedans soit au dehors de l'estomac, le tout se fluidifie et donne naissance à un liquide d'un brun clair, peu trouble et à réaction acide.

Voilà donc une différence notable entre la digestion de la gélatine et celle des matières albuminoïdes. Mais, pour avoir été liquéfiée si promptement, la gélatine n'en a pas moins senti l'action métamorphosante du ferment gastrique. Essayez, Messieurs, de faire prendre en gelée ce solutum de gélatine dans le suc gastrique après l'avoir évaporé et refroidi, vous n'y parviendrez pas ; essayez de le précipiter en filaments par le chlore, vous n'y parviendrez pas davantage. Vous obtiendriez ce double résultat si la gélatine avait été simplement dissoute dans un acide dilué.

Il faut enfin donner des conclusions à ce rapport; elles serviront de réponse à la question qui vous a été posée.

La commission a l'honneur de vous proposer d'écrire au ministre :

1° Que les propriétés réparatrices du bouillon ne sont point proportionnées à la quantité de gélatine qu'il contient.

2° Que ces propriétés sont dues, en grande partie, à d'autres principes que la viande abandonne à l'eau dans laquelle on la fait bouillir.

3° Que la dissolution de gélatine, dite *alimentaire*, ne contient pas ces principes.

4° Que l'introduction de la gélatine dans le régime ne permet pas de diminuer sensiblement la quantité d'aliments dont on fait usage, et qu'à ce titre elle n'offre aucun avantage économique.

5° Que l'addition de cette substance aux aliments dérange les fonctions digestives chez un grand nombre d'individus, et qu'à ce titre encore son emploi offrirait quelques inconvénients au point de vue de l'hygiène et de la diététique.

6° Enfin, que, d'après ces considérations, il n'y a pas lieu d'encourager la construction d'appareils pour la préparation de cette substance dans les établissements destinés à l'assistance publique.

FIN.

TABLE DES AUTEURS

PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE.

Abel et Nicholson. Recherches sur la strychnine. 422
Abel et Rowney. Analyse de l'eau minérale de Cheltenham........ 283
Ahsley. Composition de l'eau de la Tamise........................ 287
Allain et Bartenbach. Sur l'existence de l'or dans les pyrites des mines de cuivre de Chessy et de Saint-Bel (Rhône)................. 242
Alvaro Rlynoso. Observation sur le dosage de la chaux........... 163
— Nouveau procédé pour reconnaître l'iode et le brôme........ 164
Anderson. Sur la matière colorante du morinda citrifolia........... 449
Andouard, Bernard et Fraise. Sur l'eau minérale naturelle de Villecelle... 282
Arzbaecher. Sur la composition de la stéarine......................... 378
Baer. Analyse de l'épidot et du triphylline............................ 245
— Analyse des cendres de pois et de colza........................ 531
Baly. De l'action de la baryte sur l'éther salicylique............... 314
Barral. Expériences sur la statique chimique du mouton.......... 640
— Mémoire sur la statique chimique du corps humain. 639
Barreswill. Sur l'industrie des sucres.............. 342
— Faits divers de chimie appliqués à la physiologie.............. 639
Barruel. Sur un lignite extrait dans un sondage..................... 220
Bartenbach et Allain. Sur l'existence de l'or dans les pyrites des mines de cuivre de Chessy et de Saint-Bel (Rhône)................. 242
Barth. Analyse de l'eau minérale de Krankenheil.................. 281
Barthez et Chevallier. Sur l'élimination de l'arsenic et sur la composition de quelques eaux minérales............................ 680
Bastick. Sur l'acide fosrésique.................................. 413
Baumert. Sur un produit d'oxydation de la brucine................. 425
Becquerel. Recherches sur le pouvoir moléculaire rotatoire de l'albumine du sang et des liquides organiques......................... 650
Bell. Préparation de l'huile de Lavande............................. 394
Bérard. Rapport sur la gélatine, considérée comme aliment.... ... 743
Bergmann. Sur le fer météorique de Zacatecas....................... 230
Berlin. Analyse de minéraux.. 215
Bernard. Recherches sur les usages du suc pancréatique dans la digestion... 660
— De l'origine du sucre dans l'économie animale.................. 681
Bernard, Fraise et Andouard. Sur l'eau minérale naturelle de Villecelle... 282
Bickel. Analyse de quelques eaux minérales de l'Islande 286
Bineau. Notes sur les combinaisons de l'acide sulfurique avec l'eau. 26
Birner. Analyse de tuf calcaire... 227
Bischof. Recherches analytiques sur la soude des cendres de bois.. 525
Blanchet. Production de l'hydrogène sulfuré sur la fermentation vineuse.......... 503
Bloch et Persoz. Des composés binaires formés par les métalloïdes et en particulier de l'action du chloride phosphorique sur les acides sulfureux, sulfurique, phosphorique, chromique, etc......... 39
Blondeau de Carolles. Sources naturelles d'acide sulfurique; nouveau mode de préparation d'acide sulfurique.................... 24

BLONDEAU DE CARÔLLES. Mémoire sur la formation des matières grasses dans les végétaux 376
BLOXHAM. Sur la préparation de l'éther carbonique 318
BLYTH. Sur la composition et les métamorphoses de la conine 426
BŒDECKER. Sur les phosphates cristallisés de chaux et de protoxyde de manganèse 69
— Sur les hyperchlorates et hyperiodates à base organique 420
— Recherches chimiques sur la famille des ménispermées 436
BŒTTGER. Sur l'amalgamation du fer 170
BONJEAN. Sur la glairine des eaux minérales 463
BOPP. Sur l'albumine, la fibrine et la caséine 555
BOTHE. Sur le trichromate de potasse 74
— Sur le peucédanin 461
BOUCHARDAT. Sur les propriétés optiques de l'acide camphorique 373
BOUIS. Recherches sur l'électrolisation 6
— Analyse de quelques eaux jaillissantes 288
BOUSSINGAULT. Des effets du froid sur les vins 508
BOUTIGNY. Quelques faits relatifs à l'état sphéroïdal des corps; épreuve du feu; homme incombustible 14
BRACONNOT. Analyse des glands suivie de considérations sur la présence du sucre de lait dans les graines des végétaux 473
BRAME. Formes et états utriculaires dans les minéraux et les substances organiques 21
BRANDE. Analyse de l'eau du puits foré de la Monnaie, et remarques sur quelques eaux des puits de Londres 275
BRAZIER et MAYER. Analyse des cendres de lin et du sol dans lequel le lin avait été cultivé 528
BREITHAUPT. Observation sur le lépolithe, le lindsayite et l'hyposclérite 203
— Description minéralogique de l'arkansite 220
— Fréquence de l'arsenic dans les pyrites 221
BREITHAUPT et PLATTNER. Détermination de quelques minéraux nouveaux 212
BRENDL. Présence de l'acide formique dans l'ortie 325
BRODIE. Sur la nature chimique de la cire 382
BROMEIS. Sur l'action que le plomb métallique exerce sur le nitrate de plomb 97
— Analyse d'une eau minérale sulfureuse 276
BROWN. Sur les produits de la fabrication de la soude artificielle 75
BRUNNER. Analyse de la magnésie 130
BUCHNER. Nouvelles observations sur la décomposition spontanée de la bile de bœuf 590
BULL. Sur l'émulsine et sa composition 464
BUSSY. Des moyens de constater la richesse alcoolique des vins 504
CAHOURS. Recherches relatives à l'action de mélanges d'acide sulfurique et d'acide nitrique sur les substances organiques 293
— Analyse de la chloropicrine 340
— Recherches sur l'anisol et le phénétol 398
CAILLAT. Sur le mode d'action du plâtre employé comme amendement en agriculture 553
CAILLIOT. Sur l'acide térébique 411
CALLOUD. Sur la préparation de la santonine 413
CASASECA. Mémoire sur le ligneux de la canne créole cultivée à la Havane 541
CAVENTOU. Recherches chimiques sur l'écorce du cail-cédra 471
CHANCEL. Recherches sur les composés nitrogénés de la série benzoïque 329
CHANCEL et LAURENT. Recherches sur la série benzoïque (Flavine) 331
CHATIN et SANDRAS. Sur un sang blanc 572

Chavannes. Application de l'hydrogène sulfuré à la destruction des insectes nuisibles aux collections, aux pelleteries et aux étoffes... 723
Chevaillier et Barthez. Sur l'élimination de l'arsenic et sur la composition de quelques eaux minérales... 680
Chevreul. Remarques au sujet du mémoire de M. de Sénarmont : sur la formation artificielle de quelques minéraux par voie humide... 182
— Note relative à l'action de la lumière sur le bleu de Prusse exposé dans le vide... 302
Clark. Analyse de l'eau de la Tamise... 274
— Analyse des concrétions trouvées dans les vaisseaux urinaires du rein de bœuf... 579
Clerget. Analyse des substances saccharifères au moyen des propriétés optiques, de leurs dissolutions et évaluations, de leur rendement industriel... 351
Cordier. Sur une masse de cuivre natif, provenant des rives du lac Supérieur, aux États-Unis d'Amérique... 234
Corenwinder. Recherches sur les iodures de phosphore définis... 37
Correnvinder et Kuhlmann. Analyse des liquides contenus dans les intestins de cholériques... 577
Cottereau. Procédé de dosage de l'acide phosphorique, au moyen d'un liquide normal... 146
Czyrnianski. Sur les acides fixes de la racine de valériane... 371
Danson. Sur le carbonate d'alumine... 91
Darby. Sur les huiles grasses de la moutarde... 379
Dauber. Sur quelques hyperchlorates à base organique et leurs formes cristallines... 420
Daubrée. Recherches sur la production artificielle de quelques espèces minérales cristallines, particulièrement de l'oxyde d'étain, de l'oxyde de titane et du quartz; observation sur l'origine des filons titanifères des Alpes... 185
Davy. Sur le carbonate de chaux comme ingrédient de l'eau de mer... 274
Debus. Action de l'ammoniaque sur un des produits d'oxydation des xanthates... 308
Deck. Présence du vanadium dans une scorie de haut fourneau... 122
Delesse. Recherches sur la composition des roches... 191
— Comparaison des densités d'un composé à l'état cristallin, à l'état vitreux et à l'état de mélange... 193
— Recherches sur les verres provenant de la fusion des roches... 196
— Observations sur la présence d'eau de combinaison dans les roches feldspathiques... 244
— Recherches sur l'euphotide... 246
— Recherches sur le porphyre quartzifère... 248
— Sur la protogine des Alpes... 249
— Sur la pegmatite des Vosges... 256
Demoly. Recherches sur le titane et ses combinaisons... 113
Derouen. Observations sur le kermès minéral... 111
Desfosses. Observations sur la préparation de l'éthiops martial... 93
Despretz. Fusion et volatilisation des corps réfractaires... 16
— Note sur le protoxyde d'azote liquide et sur l'alcool... 41
Dessaignes. Conversion du malate de chaux en acide succinique ... 368
Deville. Mémoire sur l'acide nitrique anhydre... 42
— Études sur les essences de térébenthine, d'élémi et de gomart... 396
Dickson. Analyse des cendres de bière... 532
Dollfus et Verdeil. De la présenc de l'acide hippurique dans le sang de bœuf... 568
Dominé. Note sur la préparation de l'huile de croton tiglium... 381
Dorvault. Sur l'état chimique naturel de l'iode dans les plantes marines... 44

DORVAULT. Monographie chimique, médicale et pharmaceutique 44
DOYÈRE. Présence du sucre dans la sueur des cholériques........... 576
— Études sur la composition de l'air expiré par les cholériques.... 716
DUBLANI. Préparation des iodures mercureux et mercurique........ 124
DUBRUNFAUT. Sur les sucres.................................... 346
DUFRENOY. Étude comparative des sables aurifères de la Californie, de la Nouvelle-Grenade et de l'Oural.............................. 237
DUROCHER et MALAGUTI. Recherches sur l'association de l'argent aux minerais métalliques, et sur les procédés à suivre pour son extraction.. 130
DUROCHER, MALAGUTI et SARZEAUD. Recherches sur la présence du plomb, du cuivre et de l'argent dans la mer, et sur l'existence de ce dernier métal dans les êtres organisés....................... 697
EBELMEN. Sur un nouveau mode d'emploi de l'hydrogène sulfuré dans l'analyse chimique.. 137
ELIE DE BEAUMONT. Remarques au sujet du mémoire de M. de Sénarmont : sur la formation artificielle de quelques minéraux par voie humide 182
— Sur une masse de cuivre natif, provenant des rives du lac Supérieur, aux États-Unis d'Amérique............................ 234
ENGELHARDT. Sur la différence qui existe entre l'acide lactique obtenu par la fermentation et celui retiré du liquide musculaire......... 364
— Sur les produits de distillation de l'acide lactique et du lactate de cuivre.. 366
ERDMANN. Analyse de la sole saline de Wittikind, près de Halle..... 222
ERLENMAYER. Sur le précipité que l'acétate basique de plomb produit dans les cyanures solubles..................................... 304
ESPRIT. Mémoire sur l'absorption des substances salines par le charbon... 23
FAGET. Sur l'hyposulfite de soude............................. 79
FAIST. Sur les alcalis et l'acide phosphorique contenus dans les pierres calcaires de Wurtemberg................................ 224
FAVRE (Alphonse). Note sur l'origine de la dolomie................ 228
FEHLING. Dosage du sucre et de la fécule........................ 356
FERY, PAYEN et POINSOT. Sur la composition du topinambour.... ... 492
FIGUIER et MARCEL DE SERRES. Nouvelles observations sur la source thermale de Balarue 278
FILHOL. Sur les eaux sulfureuses thermales des Pyrénées........... 275
FLEITMANN. Sur les différentes variétés d'acide métaphosphorique.... 62
FRAISE, BERNARD et ANDOUARD. Sur l'eau minérale naturelle de Villecelle.. 282
FRANKLAND. Sur les moyens d'isoler les radicaux organiques........ 296
— Sur une nouvelle série de substances organiques renfermant des métaux, du phosphore, etc.................................... 300
FRERICHS. Sur le suc pancréatique et le suc gastrique...... 660
FRÉSÉNIUS. Sur la quantité d'ammoniaque contenue dans l'air atmosphérique.. 47
FRITZSCHE. Recherches sur les graines du peganum harmala........ 447
GANNAL. Préparation et conservation des plantes destinées aux herbiers.. 502
GAROT. Sur la rhubarbe.. 495
GERHARDT. Faits pour servir à l'histoire des sels de mercure........ 125
GERHARDT et LAURENT. Action de l'ammoniaque sur le chloroplatinate d'ammoniaque.. 308
— Sur la composition de l'acide stéarique 329
— Sur la série diphénique.. 338
— Sur les phénides .... *ibid.*
— Combinaison de la succinamide avec l'oxyde d'argent........... 340

GERHARDT et LIÈS-BODART. Sur la distillation sèche du camphorate de chaux........ 372
GIRARDIN. Analyse de quelques eaux minérales de la Seine-Inférieure........ 277
— Analyse d'un calcul trouvé dans la vessie d'un bœuf........ 582
GIRAUD. Sur des aérolithes et une masse de fer météorique découverts récemment dans l'Inde occidentale........ 231
GIWARTOWSKI. Analyse du glaucolithe........ 251
GLUCKENBERGER. Sur le caprylon........ 328
GORUP BESANEZ. Formation du sulfate double de magnésie et de potasse dans les eaux mères salines de Kissinger........ 230
— Sur les acides volatils du tamarin et sur la présence de l'acide butyrique dans le savonnier........ 326
GORUP BESANEZ et WILL. Présence de la guanine dans certaines sécrétions des animaux invertébrés........ 574
GRANGE. Recherches sur les causes du goître et du crétinisme........ 718
GRIEPENKERL. Analyse de la cendre de betterave........ 533
GROVE. De l'influence du milieu sur l'ignition voltaïque........ 9
GUIBOURT. Sur les moyens de reconnaître la pureté de l'essence de roses........ 394
GUILLIERMOND. Procédé pour l'essai des opiums........ 471
HAIDINGER. Présence de la vivianite dans un os........ 574
HARTUNG SCHWARZKOPF. Solubilité du tellure dans l'acide nitrique... 28
HAYES. Préparation de l'acide sulfurique pur par cristallisation........ 25
HEINTZ. Sur la composition chimique des os........ 85
— Sur l'acide lactique du liquide musculaire........ 364
HENNEBERG. Sur la nutrition........ 646
HENRY (Os.). Sur l'eau minérale de Bastennes........ 277
— Sur l'eau minérale naturelle de Vilseull........ 282
— Nouveau procédé pour déterminer la proportion de sulfate de cinchonine mêlé au sulfate de quinine........ 434
HÉRAPATH. Formation artificielle d'oxyde de zinc cristallisé........ 93
— Sur quelques combinaisons de l'acide borique avec l'oxyde de plomb........ 102
— Analyse de l'eau de la mer Morte........ 273
— Analyse de concrétions articulaires........ 581
HERMANN. Recherches sur quelques minéraux de l'Amérique septentrionale........ 198
— Recherches sur des minéraux russes........ 320
HESS. Analyse d'une schiste carbonifère et ferrugineuse........ 257
HINTERBERGER. Recherches sur la corne de bœuf........ 565
HIRZEL. Analyse de la konite........ 228
— Examen chimique de l'essence d'imperatoria........ 380
HLASIWETZ. Examen de l'essence d'asa-fœtida........ 389
HLUBECK. Influence du sol et des engrais sur la production du sucre dans la betterave........ 544
HOERNES. Sur les slaniska de la Moravie........ 257
HOFMANN (WILL). Sur la préparation de l'acide chloroxycarbonique.. 24
— Sur le mesitylène et quelques-unes de ses combinaisons........ 320
— Sur les bases organiques volatiles........ 414
HORSFORD. Action de l'eau sur les conduits en plomb, et procédé pour évaluer les petites quantités de plomb........ 178
D'HUBERT. Sur le dosage du cuivre par les liqueurs titrées........ 149
HURAUT. Examen comparatif des différents modes de préparation de l'iodure de plomb........ 104
HUTZELMANN. Sur le dillnite, nouveau minéral........ 252
JACHETTE. Préparation du sulfate de phyllirine........ 436
JACKSON. Sur un nouveau gisement du tellure........ 221

Jacobi. Sur la recomposition des gaz mixtes développés dans le voltamètre ... 8
Jordan. Composition du smectite ... 253
Jorgensen. Sur les rapports entre les aliments et les excrétions ... 649
Keller. Faits pour servir à l'histoire des substances organiques azotées ... 554
— Sur les éléments inorganiques de la chair musculaire ... 566
Kersting. Analyse de quelques échantillons de vin du Rhin ... 507
Kestner. Sur l'acide paratartrique ... 368
Khretschatitzki. Analyse de la cémolite ... 252
Kobell. Dosage de l'arsenic au moyen de l'acide sulfureux ... 157
— Sur le scolopsite, nouveau minéral ... 254
Kœttig. Sur un arseniate de zinc hydraté natif ... 232
Knop (jeune). Chromate de cuivre et de potasse ... 109
— Sur l'équivalent de la mannite ... 341
Knut. Solubilité du gutta-percha ... 497
Kolb. Sur l'électrolyse des combinaisons organiques ... 293
Kopp. Sur le styrax liquide et le baume du Pérou ... 403
Kremer. Sur le sulfite de perchlorure de phosphore ... 38
Kremers. Sur la formule du quinate de cuivre basique ... 375
Kuhlmann et Corrinwinder. Analyse des liquides contenus dans des intestins de cholériques ... 577
Kuhn. Considérations sur le poids atomique du cuivre et sur quelques composés de ce métal ... 105
Laroque. Observations sur le chlorure d'antimoine ... 109
Lassaigne. Sur l'emploi du phosphate d'argent sesqui-basique dans l'analyse ... 138
— Observations sur la valeur d'un procédé de fabrication du plâtre artificiel ... 177
— Sur le mode de transport des phosphate et carbonate de chaux dans les organes des plantes, et sur l'influence qu'exercent ces sels calcaires dans l'acte de la germination et de la végétation ... 553
— Acide carbonique exhalé par divers animaux dans l'acte de la respiration ... 715
— Sur la proportion d'acide carbonique exhalé par les animaux ... *ibid.*
Laurent. Sur le sulfure d'azote et sur les lépamides minérales ... 43
— Sur l'équivalent du chlore et du bore ... 43
— Sur les borates ... 71
— Sur les tungstates ... 71
— Sur les silicates ... 71
— Sur le quinon et sur différents dérivés de l'indigo ... 460
— Sur de nouvelles combinaisons naphtaliques ... 512
Laurent et Chancel. Recherches sur la série benzoïque (Flavine) ... 331
Laurent et Gerhardt. Action de l'ammoniaque sur le chloroplatinate d'ammoniaque ... 308
— Sur la composition de l'acide stéarique ... 329
— Sur la série diphénique ... 330
— Sur les phénides ... 338
— Combinaison de la succinamide avec l'oxyde d'argent ... 340
Leblanc. Extrait d'un rapport adressé à M. le ministre de la guerre, relativement au volume d'air à assurer aux hommes de troupe dans les chambres des casernes ... 710
Lecanu. Des falsifications des farines ... 493
Leconte. Recherches sur l'analyse qualitative et quantitative de l'acide phosphorique ... 145
Lefort. Analyse de l'eau minérale des Célestins, à Vichy ... 279
Lehmann. Sur quelques faits du domaine de la digestion ... 654
Leménant-des-Chénais. Recherches de la légumine dans les farines ... 470

Levol. Mémoire sur les alliages considérés sous le rapport de leur composition chimique.. 166
— Analyse de quelques composés formés d'or et d'argent.......... 169
Lévy (Michel). Sur l'urine des cholériques........................ 577
Liebich. Action de la potasse sur l'acide cafétannique............. 374
Liebig. Alcool préparé au moyen du jus de baies de sorbier (sorpus aucuparia).. 312
— Sur la séparation de quelques acides de la série $(CH)^nO^4$.......... 324
— Conversion du lactate de chaux en acide succinique.............. 368
— Recherches sur quelques-unes des causes du mouvement des liquides dans l'organisme animal.................................. 641
Liebig fils. Sur le dosage de la matière grasse d'un muscle transformé en graisse.. 573
Liès-Bodart et Gerhardt. Sur la distillation sèche du camphorate de chaux.. 372
List. Sur l'asclépion.. 412
Lœvenberg. Sur la légumine... 468
Louyet. Du passage de l'hydrogène à travers les corps solides...... 22
— Recherches sur l'équivalent du fluor.............................. 45
— Procédé d'extraction du nickel et du cobalt....................... 94
Maes. Influence de l'acide borique dans la vitrification............. 175
Magnus. Rapport sur les expériences faites par l'institut agronomique de Prusse sur l'épuisement du sol.................................. 535
Malaguti. Sur l'éther amylique.. 317
Malaguti et Durocher. Recherches sur l'association de l'argent aux minerais métalliques, et sur les procédés à suivre pour son extraction.. 130
Malaguti, Durocher et Sarzeaud. Recherches sur la présence du plomb, du cuivre et de l'argent dans la mer, et sur l'existence de ce dernier métal dans les êtres organisés......................... 697
Mansfield. Recherches sur le goudron de houille.................... 510
Marcel de Serres et Figuier. Nouvelles observations sur la source thermale de Balarue... 278
Marchal. Note sur l'augmentation de la fibrine dans le sang par la chaleur.. 652
Marchand. Sur l'eau d'hydratation du phosphate de soude.......... 80
— Sur le calcite de Sangerhausen.................................. 229
— Analyse de l'eau de la mer Morte................................ 272
— Sur une eau minérale des environs de Halle...................... 281
Marignac. Sur l'équivalent du barium................................ 89
— Sur le poids atomique du cerium, du lanthane et du didyme..... 116
— Mémoire sur la composition et les formes cristallines des nitrates de protoxyde de mercure....................................... 125
Marsson. Sur la bile d'oie... 589
Martinencq. Moyen de faire disparaître les taches de nitrate d'argent.. 134
Martin de Lignac. Sur de nouvelles conserves de lait............... 721
Masselot. Sur la nature du liquide sécrété par la membrane muqueuse des intestins dans le choléra............................. 577
Maule. Sur la nitromésidine, nouvelle base organique............... 432
Maurey. Mémoires sur le pyroxyle.................................... 360
Mayer et Brazier. Analyse des cendres de lin et du sol dans lequel le lin avait été cultivé.. 528
Medlock. Recherches sur la série amylique.......................... 318
Melsens. Nouveau procédé pour l'extraction du sucre de la canne et de la betterave.. 350
— Mémoire sur l'emploi de l'iodure de potassium pour combattre les affections saturnines et mercurielles............................ 719

Mène (Charles). Note sur la préparation des gaz acides bromhydrique et iodhydrique ... 45
Mialhe. Sur la nature du liquide sécrété par la membranne muqueuse des intestins dans le choléra ... 577
Mialhe et Soubeiran. Note sur le chloroforme ... 323
Miller. Sur l'identité de l'arkanzite avec le brookite ... 220
Millon. Remarques sur le travail de M. Péligot sur la composition du blé ... 484
— Études de chimie organique faites en vue des applications physiologiques et médicales ... 591
Mitchell (John). Composition d'une eau potable de Londres ... 287
— Sur le dosage de l'azote ... 290
Moride. Sur un calcul intestinal ... 581
Mulder. Sur l'acide tannique ... 373
Muller. Sur l'eau minérale de Stadt-Sulza (Weimar) ... 279
— Analyse des cendres d'olivier ... 530
Muspratt. Sur les sélénites ... 70
— Sur les caractères de la baryte et de la strontiane au chalumeau ... 165
Naumann. Sur un arseniate de zinc hydraté natif ... 232
Nicholson et Abel. Recherches sur la strychnine ... 422
Nicklès. Analyse d'un calcaire grossier ... 227
— Recherches cristallo-chimiques sur les substances organiques congénères ... 290
— Sur la forme cristalline du piperin ... 440
Osann. Faits concernant l'ozone ... 46
Oswald. Analyse de l'or de la Californie ... 243
Owen Rees. Sur les fonctions des corpuscules rouges du sang ... 653
Patera. Sur le dosage de l'urane ... 162
— Analyse du fer météorique d'Arva ... 231
Payen. Composition de plusieurs substances alimentaires ... 490
— Sur la composition des tubercules de l'apios tuberosa ... 492
— Mémoire sur le café ... 492
— Sur la structure et la composition chimique de la canne à sucre ... 543
— Composition comparative de divers fourrages récoltés sur des terres ordinaires et sur des terrains salés ... 544
Payen, Poinsot et Fery. Sur la composition du topinambour ... 489
Péligot. Sur la composition du blé ... 484
Persoz. Considérations sur le poids atomique du cuivre et sur quelques composés de ce métal ... 105
Persoz et Bloch. Des composés binaires formés par les métalloïdes et en particulier de l'action du chloride phosphorique sur les acides sulfureux, sulfurique, phosphorique, chromique, etc ... 39
Pettenkofer. Action de l'hyposulfite de soude sur le chlorure d'antimoine ... 110
— Sur l'amalgame du cuivre ... 123
Petzhold. Composition des cendres du blé sain et du blé charbonneux ... 532
Philipps et Rivot. Sur la conductibilité électrique des principales roches à de hautes températures ... 194
Plattner et Breithaupt. Détermination de quelques minéraux nouveaux ... 212
Poggiale. Dosage du sucre de lait ... 350
Poinsot, Payen et Fery. Sur la composition du topinambour ... 489
Poirson. Présence du sucre dans la sueur des cholériques ... 576
Porter. Sur l'acide pectique artificiel ... 353
— Analyse des cendres des excréments humains ... 578
Posselt. Sur une nouvelle variété de baume de copahu ... 409

POSSELT. Sur la composition des graines du lierre.................. 472
POUMARÈDE. Réduction du fer.. 91
— Sur l'eau minérale de Wattwiller (Haut-Rhin).................. 285
QUADRAT. Sur le sulfocyanure de benzoïle et ses produits de décomposition.. 305
— Sur les platinocyanures.. 302
RAGSKY. Analyse de l'eau d'un puits artésien...................... 285
— Moyen pour constater la présence du chloroforme dans le sang.. 653
RAINEVILLE. Conservation des viandes................................ 721
RAMMELSBERG. Sur les sels de lithine 80
— Sur les combinaisons de l'acide phosphorique avec la lithine.... 82
— Sur les oxydes de cobalt.. 95
— Sur l'identité de l'arkansite avec le brookite.................... 220
— Sur le spath de bismuth de la Caroline du Sud.................. 233
— Observations sur la composition chimique de l'épidot et de l'orthite 245
— Sur la véritable composition de la chlorite........................ 251
— Composition du schorlamite, nouveau minéral titanifère........ 255
RAMMELSBERG et ZINCKEN. Faits pour servir à l'histoire des minéraux du Harz.. 207
REGNAULT. Sur la chaleur spécifique et la chaleur latente de fusion du brôme, et sur la chaleur spécifique du mercure solide........... 10
— Note sur la chaleur spécifique du potassium...................... 11
— Note sur les températures d'ébullition de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote sous la pression ordinaire de l'atmosphère, et sur les coefficients de dilatation, dans les basses températures, de l'air atmosphérique sous différentes pressions et de l'hydrogène.. 13
— Remarques au sujet du mémoire de M. de Sénarmont sur la fermentation artificielle de quelques minéraux par voie humide..... 182
REGNAULT et REISET. Recherches sur la respiration des animaux de diverses classes.. 699
REICHEL. Analyse de l'hyraceum capense............................ 480
REINSCH. Cuivrage du fer.. 170
— Sur quelques substances explosives................................ 359
REISET et REGNAULT. Recherches chimiques sur la respiration des animaux de diverses classes.. 699
REYNOLDS. Action de la chaleur sur l'alcool amylique 316
RIEGEL. Analyse d'un minerai de zinc................................ 232
RIVOT. Analyse d'un diamant carbonique provenant du Brésil....... 218
RIVOT et PHILIPPS. Sur la conductibilité électrique des principales roches à des hautes températures...................................... 194
ROCHLEDER. Sur la caféine... 430
— Sur la cholestérophane... *ibid.*
ROSE (Gustave). Sur la forme cristalline des métaux rhomboédriques.. 1
— Sur les analogies de forme entre certains oxysels et sulfures.... 3
ROSE (Henri). Sur les modifications isomériques de l'acide phosphorique... 28
— Sur une série de phosphates et d'arséniates alcalins insolubles... 58
— Sur l'élimination de l'hydrogène sulfuré dans les cas d'analyse quantitative 137
— Sur le dosage de l'acide phosphorique et sa séparation d'avec les oxydes.. 139
— Sur la séparation de l'acide phosphorique d'avec les bases en général et de l'alumine en particulier................................. 145
— Sur le dosage de l'arsenic.. 149
— Sur le dosage de l'antimoine et de ses combinaisons 159
— Sur les substances minérales contenues dans les matières organiques 512

ROSENGARTEN. Sur l'action que l'acide nitrique exerce sur la brucine........ 425
ROUCHER. Recherches sur les oxydo-chlorures de mercure........ 130
— Sur une nouvelle méthode d'analyse de sels métalliques........ 134
ROWNEY et ABEL. Analyse de l'eau minérale de Cheltenham........ 283
SACC. Sur l'acide pectique artificiel........ 353
— Sur la composition du bois de sapin blanc........ 479
— Analyse des graines de pavot blanc........ 481
SAINT-EVRE. Recherches sur de nouveaux corps chlorés dérivés de l'acide benzoïque........ 332
SALM HORTSMAR (le duc de). Sur les substances minérales nécessaires au développement d'une espèce végétale........ 545
SALVETAT. Sur un nouvel emploi du platine dans la peinture sur porcelaine........ 176
— Recherches analytiques sur les rouges employés dans la peinture sur porcelaine........ 177
— Sur la formation de l'acide valérique aux dépens du safranum et sur la composition de quelques variétés de cette dernière substance........ 327
SANDBERGER. Analyse du plomb phosphaté........ 233
— Analyse du palagonite........ 254
SANDRAS et CHATIN. Sur un sang blanc........ 572
SARZEAUD, MALAGUTI et DUROCHER. Recherches sur la présence du plomb, du cuivre et de l'argent dans la mer, et sur l'existence de ce dernier métal dans les êtres organisés........ 697
SCHAEUFFELÉ. Sur quelques sulfates multiples de la série magnésienne........ 72
SCHARLING. Recherches sur l'acide carbonique expiré par l'homme dans un temps déterminé........ 706
— Altération du zinc et du fer zincé par différents liquides........ 180
SCHERER. Sur les acides volatils du liquide musculaire........ 568
— Analyse d'un liquide amniotique........ 576
SCHIEL. Analyse des cendres de la graine de garance........ 533
SCHLAGINTWEIT. Recherches sur l'acide carbonique de l'atmosphère.. 53
SCHLIENKAMP. Analyse des cendres d'asperges et de choux de Bruxelles........ 534
SCHLIEPER. Action de l'acide nitrique sur l'acide sébacique........ 376
SCHLOSSBERGER. Analyse d'un calcul veineux........ 582
— Recherches chimiques sur le ramolissement du crâne d'enfants... 692
SCHMID. Sur le poids de l'atmosphère........ 23
SCHNEIDER. Sur l'oxydation des produits volatils de la distillation des graisses........ 376
SCHŒNBEIN. Le peroxyde de plomb comparé avec l'ozone........ 46
— Phosphorescence de l'arsenic........ 109
SCHRAMM. Sur les alcalis et l'acide phosphorique contenus dans les pierres calcaires du Wurtemberg........ 224
SCHRŒN. Sur le poids de l'atmosphère........ 23
SCHULTZE. De l'action du sucre et de l'acide sulfurique sur les substances organiques azotées........ 291
— Sur la composition chimique des membranes artérielles........ 562
SCHUMCK. Sur les substances retirées de la roccella tinctoria, de l'evernia prunastri........ 445
SCHWARZ. Dosage de l'acide nitreux........ 138
— Dosage du chrome par les liqueurs titrées........ 161
— Dosage de la fécule par voie humide........ 356
SÉNARMONT (DE). Expériences sur la formation artificielle de quelques minéraux par voie humide........ 182
SIEMENS. Procédé pour dissoudre la silice........ 46

SIGWART. Sur la présence de l'iode et du brome dans les salines du Wurtemberg 217
SOREL. Zincage et étamage du fer et de la fonte 171
SOUBEIRAN. De la fabrication de l'éther 312
— Observations sur la composition du miel et sur quelques propriétés des sucres 352
SOUBEIRAN et MIALHE. Note sur le chloroforme 323
SPLITTGERBER. Sur la dévitrification 172
STAEDELER. Sur l'analyse de combinaisons organiques chlorées 291
— Action du chlore naissant sur l'acide lactique 367
— Sur les dérivés chlorés de l'acide quinique 450
STAMMER. Sur l'azoture d'oxyde de plomb 102
— Analyse des cendres de navets 535
STEIN. Sur une nouvelle matière colorante 446
STEINBERG. Analyse de la sole saline de Wittikind, près de Halle 222
STENHOUSE. Sur les principes colorants des lichens 442
— Sur les substances végétales azotées, comme sources d'alcaloïdes artificiels 416
— Action du chlore sur l'acide anilique 375
STHAMER. Sur le sucre qui se trouve dans les fleurs du rhododendron ponticum 350
— Analyse de quelques calculs veineux 580
STRECKER. Sur la composition de la leucine 432
— Sur la constitution de la styracine 407
— Observations sur la bile de différents animaux 583
STROHL. Action de l'hyposulfite de soude sur le chlorure d'antimoine. 110
THOMPSON (Lewis). Préparation de l'acide phosphorique 28
— Coton-poudre préparé avec le sucre 359
THOMPSON et WOOD. Sur la composition du beurre de shea et du suif végétal 379
THOREL. Recherches de l'iode par l'amidon 165
TILANUS. Sur la composition de la corne 566
TOEL. Sur la styracine 407
ULEX. Sur un borate naturel 223
— Sur l'atakamite 236
ULLGREN. Séparation de l'antimoine d'avec l'arsenic 158
URE. Désacidification du vin 508
USIGLIO. Analyse de l'eau de la Méditerranée sur les côtes de France. 258
VAN DER PANT. Sur l'acide xanthoprotéique 564
VELPEAU. De l'éthérisation 728
VERDEIL. Recherches sur les cendres du sang de différents animaux. 568
VERDEIL et DOLLFUS. De la présence de l'acide hippurique dans le sang de bœuf 568
VERGNETTE-LAMOTTE. Des effets du froid sur les vins 508
VOGEL. Sur quelques cas de décomposition du protochlorure de mercure 129
VOHL. Sur la solubilité de la pyroxyline dans l'éther 363
WACKENRODER. Sur le poids de l'atmosphère 23
— Préparation de l'acide sulfurique cristallisé 25
WAGNER. Formation de l'essence de rue au moyen de l'huile de foie de morue 395
WEIDENBUSCH. Analyse d'un fahlerz mercurifère 221
WEPPEN. Sur la non-existence de la crotonine 461
WERTHEIM. Sur le piperin 440
WÉTHERILL. Sur le sulfate neutre d'éthyle 313
WIEDEMANN. Sur les propriétés électriques des corps cristallisés 4
WILL. De l'action du sucre et de l'acide sulfurique sur les substances organiques azotées 291

Will et Gorup Besanez. Présence de la guanine dans certaines sécrétions des animaux invertébrés.... 574
Wilson. Solubilité du fluorure de calcium dans l'eau.... 84
Winckler. Sur la chinidine.... 436
Wittstein. Solubilité de la chaux dans l'eau.... 84
— Sur les modifications que le sulfate ferreux éprouve à l'air... 92
— Sur le valérate de bismuth.... 325
Woehler. Sur le titane.... 112
— Sur la séparation du nickel d'avec le cobalt.... 148
— Sur quelques combinaisons de la série du quinon.... 450
— Présence de l'allantoïne dans l'urine de veau.... 575
Woelcker. Sur la composition chimique du liquide contenu dans les appendices du népenthès.... 540
Wood et Thomson. Sur la composition du beurre de shea et du suif végétal.... 379
Wurtz. Sur une série d'alcalis organiques.... 420
Zincken et Rammelsberg. Faits pour servir à l'histoire des minéraux du Hartz.... 207
Zwenger. Action de l'acide phosphorique sur la cholestérine.... 496

FIN DE LA TABLE DES AUTEURS.

